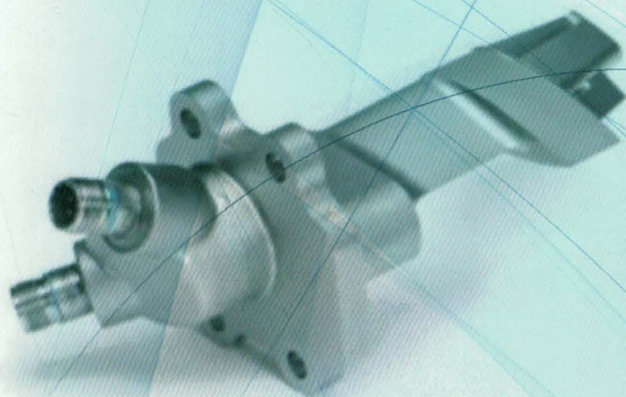
Additive Manufacturing



CRC Press
Taylor & Francis Group



3D打印技术与应用

[美] 阿米特·班德亚帕德耶（Amit Bandyopadhyay）
萨斯米塔·博斯（Susmita Bose） 主编

王文先 葛亚琼 崔泽琴 等译



- 来自美国、德国等国家10余家科研机构和公司24位3D打印行业权威专家的倾力之作
- 囊括了聚合物、复合材料、金属、陶瓷、生物材料等多种先进材料的3D打印技术
- 介绍了3D打印技术在工业、航天、电子、材料、医学和教育等领域的实际应用



机械工业出版社
CHINA MACHINE PRESS

VISIT…

LANZAROTE Caliente.COM

20世纪80年代，
第一种3D打印概念提出。

1986年，
第一台选择性激光烧结设备诞生。

2013年，
世界首款3D 打印汽车Urbee 2面世。

2015年，
3D打印市场达到20多亿美元。

2016年，
空客3D打印燃料喷嘴正式投入使用。

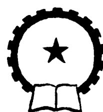
3D打印时代正在来袭，你准备好了吗？

3D 打印：应用与创新

[美] 阿米特·班德亚帕德耶（Amit Bandyopadhyay）
萨斯米塔·博斯（Susmita Bose） 主编

王文先 葛亚琼 崔泽琴 张红霞
游志勇 闫志峰 董 鹏 程伟丽 译
黎颖奇 关卓森 王 玢

周 峻 审校



机 械 工 业 出 版 社

本书系统全面地阐述了目前3D打印技术的发展情况及其具体应用，主要涵盖了复合材料、金属、陶瓷等方面的最新技术，以及其在常规工业、航天工业、电子技术、医学、材料和教育等领域的应用，结构层次分明，内容详实丰富。希望读者能够通过本书了解和学习到一些有助于自己学习、研究和工作的3D打印知识，同时希望通过本书提供的一些实例给读者带来思路上的创新启发。

本书可供从事3D打印的工程技术人员、科研人员、高等院校相关专业的师生及广大的创客和3D打印爱好者参考。

Additive Manufacturing / by Amit Bandyopadhyay, Susmita Bose / ISBN: 9781482223590
Copyright © 2016 by Taylor & Francis Group, LLC
CRC Press is an imprint of Taylor & Francis Group, an Informa business
Authorized translation from English language edition published by CRC Press, an imprint of Taylor & Francis Group LLC; All rights reserved.
本书原版由Taylor & Francis出版集团旗下，CRC出版公司出版，并经其授权翻译出版，版权所有，侵权必究。
China Machine Press is authorized to publish and distribute exclusively the Chinese (Simplified Characters) language edition. This edition is authorized for sale throughout Mainland of China. No part of the publication may be reproduced or distributed by any means, or stored in a database or retrieval system, without the prior written permission of the publisher.
本书中文简体翻译版授权机械工业出版社在中国境内（不包括香港、澳门特别行政区及台湾地区）出版与发行。未经出版者书面许可，不得以任何方式复制或发行本书的任何部分。
Copies of this book sold without a Taylor & Francis sticker on the cover are unauthorized and illegal.
本书封面贴有Taylor & Francis公司防伪标签，无标签者不得销售。
北京市版权局著作权合同登记 图字：01-2016-2193号。

图书在版编目（CIP）数据

3D打印：应用与创新/(美) 阿米特·班德亚帕德耶（Amit Bandyopadhyay），(美) 萨斯米塔·博斯（Susmita Bose）主编；王文先等译. —北京：机械工业出版社，2017.6

书名原文：Additive Manufacturing

ISBN 978-7-111-57149-0

Ⅰ.①3… Ⅱ.①阿… ②萨… ③王… Ⅲ.①立体印刷-印刷术 Ⅳ.①TS853

中国版本图书馆CIP数据核字（2017）第142345号

机械工业出版社（北京市百万庄大街22号 邮政编码100037）
策划编辑：雷云辉 责任编辑：雷云辉 责任校对：张 薇
封面设计：路恩中 责任印制：孙 炜
北京振兴源印务有限公司印刷
2017年9月第1版第1次印刷
169mm×239mm·25.25印张·451千字
0001—2500册
标准书号：ISBN 978—7—111—57149—0
定价：129.00元

凡购本书，如有缺页、倒页、脱页，由本社发行部调换

电话服务	网络服务
服务咨询热线：010-88361066	机 工 官 网：www.cmpbook.com
读者购书热线：010-68326294	机 工 官 博：weibo.com/cmp1952
010-88379203	金 书 网：www.golden-book.com
封面无防伪标均为盗版	教育服务网：www.cmpedu.com

编　著　者

Gaurav Ameta
机械与材料工程学院
华盛顿州立大学
美国，华盛顿州，普尔曼

Vamsi Krishna Balla
生物陶瓷与涂料部
印度科学与工业研究理事会中央
玻璃与陶瓷研究所
印度，加尔各答

Amit Bandyopadhyay
机械与材料工程学院
华盛顿州立大学
美国，华盛顿州，普尔曼

Susmita Bose
机械与材料工程学院
华盛顿州立大学
美国，华盛顿州，普尔曼

Christian Carpenter
Apogee Boost，LLC
美国，华盛顿州，门罗

Denis Cormier
工业与系统工程系
罗彻斯特理工学院
美国，纽约州，罗彻斯特

Mitun Das
生物陶瓷与涂料部
印度科学与工业研究理事会中央
玻璃与陶瓷研究所
印度，加尔各答

Michael D. Dickey
化学与生物分子工程系
北卡罗来纳州立大学
美国，北卡罗来纳州，罗利

Michael Jan Galba
医疗应用程序开发顾问
EOS 公司
德国，克赖灵

Thomas PL. Gualtieri
机械和材料工程学院
华盛顿州立大学
美国，华盛顿州，普尔曼

Forough Hafezi
制造与工业工程系
萨班哲大学
土耳其，伊斯坦布尔

Edward D. Herderick
快速成型+制造（RP+M）
美国，俄亥俄州，埃文湖

Dongxu Ke
机械与材料工程学院
华盛顿州立大学
美国，华盛顿州，普尔曼

Bahattin Koc
制造与工业工程系
萨班哲大学
土耳其，伊斯坦布尔

Can Kucukgul
制造与工业工程系
萨班哲大学
土耳其，伊斯坦布尔

Mukesh Kumar
先进工艺技术组
Biomet 公司
美国，印第安纳州，华沙

Bryan Morrison
一个病人的解决方案
Biomet 公司
美国，印第安纳州，华沙

S. Burce Ozler
制造与工业工程系
萨班哲大学
土耳其，伊斯坦布尔

Dishit Paresh Parekh
化学与生物分子工程系
北卡罗来纳州立大学
美国，北卡罗来纳州，罗利

Clark Patterson
快速成型+制造（RP+M）
美国，俄亥俄州，埃文湖

Kirk A. Reinkens
沃兰德工程与建筑学院
华盛顿州立大学
美国，华盛顿州，普尔曼

Teresa Reischle
EOS 公司
德国，克赖灵

Sahar Vahabzadeh
机械与材料工程学院
华盛顿州立大学
美国，华盛顿州，普尔曼

Ranji Vaidyanathan
材料科学与工程学院
俄克拉何马州立大学
美国，俄克拉何马州，塔尔萨

主编简介

Amit Bandyopadhyay 是美国华盛顿州立大学机械与材料工程学院的 Herman 和 Brita Lindholm 讲席教授，1989 年获得印度加达普大学冶金工程学士学位，1992 年获得印度科学院冶金硕士学位，1995 年获得美国德克萨斯州立大学阿灵顿分校材料科学与工程博士学位，并加入美国罗格斯大学陶瓷研究中心从事博士后研究工作，1997 年加入华盛顿州立大学担任助理教授，2001 年升任副教授，2006 年被聘任为教授。他的研究专长是专注于硬质材料在结构和生物医学方面应用的 3D 打印。他已发表了超过 250 篇学术文章，拥有 11 项美国专利和 8 本著作，在物理、机械工程、材料科学和工程专业方面指导了 35 名研究生。

Amit Bandyopadhyay 教授曾获得过美国国家科学基金会颁发的 CAREER 奖和美国海军研究办公室颁发的青年研究者奖。他是美国国家发明家协会、美国陶瓷学会、美国材料协会、美国医学与生物工程研究所和美国科学促进协会的会士。自 1995 以来，他一直在从事先进材料 3D 打印领域的工作。

Susmita Bose 是华盛顿州立大学机械与材料工程学院的 Herman 和 Brita Lindholm 讲席教授，1990 年获得印度卡利亚尼大学学士学位，1992 年获得印度理工学院硕士学位，1998 年获得美国罗格斯大学物理有机化学博士学位，1998 年加入华盛顿州立大学机械与材料工程学院，成为从事材料科学与工程研究的助理研究科学家。此后她一直致力于快速成型和三维骨组织工程支架的化学成分控制，特别是磷酸钙、金属植入物的表面改性和药物配送。2001 年她成为机械与材料工程学院的一名助理教授，2006 年升任副教授，2010 年被聘任为教授。2004 年获得美国国家科学基金会颁发的 PECASE 奖（年轻科学家和工程师的最高荣誉，由美国总统在白宫授予），2009 年获得 PACE 奖（the Schwartzwalder-Professional Achievement in Ceramic Engineering），2014 年获得由美国陶瓷学会颁发的 Richard M. Fulrath 奖，并获得美国国家科学院的 Kavli Fellow 奖。她指导过超过 30 名材料科学与工程专业、机械工程专业、化学专业和生物工程专业的研究生，发表了 220 多篇学术论文，编写了 6 本书籍，获得 3 项美国专利。Bose 博士是美国医学与生物工程研究院和美国陶瓷学会会士，她关于控制化学 3D 打印骨组织工程支架的研究已经被美联社、英国广播公司、美国国家公共广播电台、哥伦比亚广播公司新闻、微软全国有线广播电视公司、美国广播公司新闻和许多其他电视、电台、杂志以及世界各地的新闻网站报道过。

译　者　序

本书从 3D 打印技术的应用出发，全面系统地介绍了 3D 打印核心技术的原理、工艺、应用及发展前景，以及对社会和教育的贡献。结构清晰，论述流畅，是目前同类书籍中科学性、先进性和实用性均较佳的论著。

本书内容中既有深入浅出的科普知识，同时也包括大量有关具体材料、具体物件 3D 打印的专业知识，能够从不同领域、不同维度满足我国目前 3D 打印领域方兴未艾的巨大需求，对于我国 3D 打印技术的发展具有很好的指导和推动作用。期望本书能够帮助读者全面深入了解并推动 3D 打印技术的长足发展。

全书共分 14 章。第 1 章介绍了 3D 打印的历史及发展趋势，工程全球化与 3D 打印的关系；第 2~5 章介绍了传统材料，包括聚合物、复合材料、金属材料、陶瓷材料的 3D 打印技术；第 6 章讨论了 3D 打印设计和建模中存在的问题；第 7 章介绍了生物 3D 打印技术在医学上的应用；第 8 章介绍了利用 3D 打印技术对电子设备的打印；第 9 章介绍了 3D 打印的工业化实施之路；第 10 章介绍了 3D 打印应用于航天工业的可能性；第 11 章介绍了 3D 打印技术在材料利用及材料开发中的创新与突破；第 12 章介绍了 3D 打印在教育领域的应用；第 13 章介绍了医学领域中 3D 打印个体化设计与制造的应用；第 14 章介绍了 3D 打印未来将如何影响制造业的发展及我们的日常生活。

本书第 1 章、第 14 章及文前等由太原理工大学王文先翻译；第 2 章由太原理工大学张红霞翻译；第 3 章由上海锐戎激光焊接技术有限公司王玢翻译；第 4 章由太原科技大学葛亚琼翻译；第 5 章由山西省激光加工与增材制造学会关卓森翻译；第 6 章和第 7 章由太原理工大学董鹏翻译；第 8 章由美国密苏里科技大学黎颖奇翻译；第 9 章和第 10 章由太原理工大学闫志峰翻译；第 11 章由太原理工大学游志勇翻译；第 12 章由太原理工大学程伟丽编译；第 13 章由太原理工大学崔泽琴翻译。

全书由美国宾夕法尼亚州立大学周峻副教授审校。周峻老师以其严谨的治学态度和博学的专业知识，为本书的翻译工作提出了许多宝贵意见和建议，在此表示衷心的感谢。

由于时间及译者水平有限，书中难免有不当之处，恳请读者不吝批评指正。

前　　言

由于美国及其他发达和发展中国家制造业关注点的转变，近年来 3D 打印领域得以飞速发展。在计算机上画一些图形，然后就可以在 3D 打印机中打印出来并且可以被触摸或感觉到，这样的经历吸引着我们许多人。同样，我们也可以看到我们的孩子，虽然还只是在上初中或高中，但也通过他们自己的创造而经历着 3D 打印的革命。正是由于 3D 打印机价格大幅降低和零件质量的提高，这样的社会变革才成为可能。在 10 年前的美国，一台高品质 3D 打印机的成本超过 10 万美元，由于其价格很高，大多数人只能看到 3D 打印机的图片或视频。而随着 3D 打印机成本的大幅降低，以及 3D 打印机可靠性和零件质量的改善，许多企业、大学甚至中学开始对 3D 打印机投资，以体验、探索和创新这些令人着迷的 3D 打印技术。所以，我们认为本书的出版是非常及时的，因为我们试图捕捉到一些近年来面向先进材料，且令人兴奋的 3D 打印技术的发展。

我们知道有一些书籍也涉及了 3D 打印，但当我们查阅了相关文献之后，会意识到这些书籍大多数是由机械工程师编写的，他们注重的是打印机本身而不是其应用。在目前情况下，大多数的 3D 打印技术是比较成熟的，而大部分的创新是在 3D 打印技术的应用领域。因此，我们把工作重点放在了 3D 打印的应用上，而不是在 3D 打印的核心技术上。我们希望读者能够看到这些技术目前是如何被应用的，然后有助于他们在自己领域的创新。本书的设计在某种程度上也可以适用于课堂授课形式。前几章节根据对不同种类材料的利用，重点介绍了各种各样的 3D 打印技术；中间的章节论述了 3D 打印的重要应用领域；最后几章讨论了 3D 打印的教育和监管问题，因为在 3D 打印日益成熟并应用于许多行业之后，这些因素变得更加重要。

如同编撰任何一本书籍一样，我们承认没有所有作者的共同努力，本项工作是不可能完成的，我们对他们的贡献表示衷心感谢。我们也感谢许多学生对这本书的支持，尤其是 Tom Gualtieri、Sahar Vahabzadeh 与 Dongxu Ke。我们还要感谢来自孩子 Shohom 和 Aditya 的支持，没有他们，我们也不可能完成这项工作。

即使在这一领域工作了 20 年，我们仍然定期学习 3D 打印的相关新应用。我们希望有经验的研究人员以及那些正在进入这一领域的研究人员都能从本书获益，希望本书能够帮助他们更好地理解 3D 打印这一主题，并有助于未来一代。

Amit Bandyopadhyay　Susmita Bose
华盛顿州立大学

目　　录

编著者
主编简介
译者序
前言
第 1 章　3D 打印与工程全球化 …… 1
1.1　引言 …… 1
1.2　3D 打印的历史 …… 2
1.2.1　3D 打印的开始 …… 2
1.2.2　其他 3D 打印技术的发展 …… 2
1.2.3　从原型制作到 3D 打印零件 …… 3
1.2.4　3D 打印的影响 …… 5
1.3　当前制造业面临的难题 …… 5
1.3.1　集中式和基于预测的制造中存在的问题 …… 5
1.3.2　通用化设计：消费者仅对符合其要求的产品满意 …… 6
1.4　3D 打印：无法比拟的工艺典范 …… 7
1.4.1　3D 打印技术的现状及其概念 …… 7
1.4.2　3D 打印技术的优点：随心所欲地设计 …… 7
1.4.3　3D 打印技术的优点：在制造业中的多功能性 …… 8
1.4.4　3D 打印技术的优点：可增强材料的性能 …… 8
1.4.5　3D 打印技术已经成为现代制造业的一部分 …… 9
1.4.6　从计算机辅助设计到 3D 打印技术的演变及其对制造业的影响 …… 9
1.5　工程全球化与 3D 打印 …… 10
1.5.1　工程从本地化转化为全球化 …… 10
1.5.2　工程师在世界任何地方都可以变得有效和高效 …… 11
1.5.3　太空制造不再是一个梦想 …… 12
1.6　发展趋势 …… 12
1.6.1　定制产品的按需生产 …… 12
1.6.2　允许人们把创造力转化为现实 …… 14
1.6.3　个人 3D 打印设备：一种标配的家庭设备 …… 14
1.6.4　3D 打印推进医疗技术并救助生命 …… 15
1.7　结语 …… 16

参考文献 …… 17
第 2 章　聚合物和复合材料的 3D 打印 …… 20
2.1　引言 …… 20
2.2　高强度热塑性塑料和纤维增强热塑性塑料的 3D 打印技术 …… 24
2.3　高强度热固性塑料和短切纤维增强复合材料的 3D 打印技术 …… 28
2.4　可用于纳米复合材料的 3D 打印工艺 …… 32
2.5　连续纤维增强复合材料的 3D 打印过程 …… 36
2.6　3D 打印过程中粘结剂的作用及其选择 …… 46
2.7　特例：3D 打印过程中的原位纤维强化 …… 56
2.8　当前面临的挑战及未来的发展趋势 …… 58
参考文献 …… 59
第 3 章　金属的沉积法及固态 3D 打印技术 …… 64
3.1　引言 …… 64
3.2　技术现状 …… 66
3.2.1　粉末沉积技术 …… 66
3.2.2　熔丝沉积技术 …… 73
3.2.3　固态 3D 打印工艺 …… 79
3.2.4　基于电沉积的 3D 打印技术 …… 82
3.3　新兴的 3D 打印技术 …… 85
3.3.1　摩擦自由成型制造技术 …… 85
3.3.2　混合技术 …… 86
3.4　机遇和挑战 …… 87
3.4.1　材料方面 …… 87
3.4.2　工艺方面 …… 88
3.4.3　设备方面 …… 88
3.5　未来的发展方向 …… 89
参考文献 …… 90
第 4 章　基于粉末技术的金属 3D 打印技术 …… 102
4.1　从快速原型到快速制造 …… 102
4.2　基于粉床的 3D 打印系统的功能描述 …… 106
4.3　一般过程 …… 111
4.3.1　CAD 文件 …… 111
4.3.2　STL 转化为分层文件 …… 112
4.3.3　文件导入到机器 …… 114
4.3.4　构建过程 …… 114
4.3.5　后处理 …… 115
4.4　激光参数 …… 115

4.5 植入物或生物医疗器械的特殊要求 …… 120
4.6 Ti6Al4V …… 122
4.7 多孔结构的标准 …… 124
4.8 多孔结构的设计 …… 125
4.9 格子结构的设计 …… 126
4.9.1 Netfabb 软件设计格子结构 …… 126
4.9.2 Within Enhance 软件设计格子结构 …… 128
4.10 工艺过程的影响因素 …… 133
4.10.1 曝光 …… 134
4.10.2 固化区 …… 134
4.10.3 束偏移 …… 134
4.10.4 基本曝光类型 ChessRotLx …… 136
4.10.5 基本曝光类型 Contours …… 136
4.10.6 基本曝光类型 SkinCore …… 137
4.10.7 基本曝光类型 SLI-HatchLx …… 138
4.10.8 基本曝光类型 UpDownStripesAdaptiveLx …… 138
4.10.9 基本曝光类型 UpDownStripesAdaptiveRotLx …… 138
4.11 结语 …… 140
参考文献 …… 140
第5章 陶瓷的3D打印技术 …… 145
5.1 引言 …… 145
5.2 陶瓷的立体光刻技术 …… 146
5.2.1 立体光刻技术的历史及方法 …… 146
5.2.2 陶瓷悬浮液的稳定性及其流变特性 …… 147
5.2.3 陶瓷悬浮液的立体光刻技术 …… 148
5.2.4 应用及未来的发展 …… 149
5.3 陶瓷的选择性激光烧结技术 …… 151
5.3.1 选择性激光烧结的历史与方法 …… 151
5.3.2 陶瓷的直接选择性激光烧结技术 …… 152
5.3.3 陶瓷的间接选择性激光烧结技术 …… 154
5.3.4 应用和未来的发展 …… 156
5.4 陶瓷的喷墨3D打印技术 …… 157
5.4.1 喷墨3D打印技术的历史及方法 …… 157
5.4.2 喷墨3D打印加工陶瓷 …… 159
5.5 陶瓷的熔融沉积成型技术 …… 162
5.5.1 陶瓷熔融沉积技术的历史及方法 …… 162
5.5.2 陶瓷熔融沉积加工陶瓷 …… 164

5.6　陶瓷的分层实体制造技术 …… 166
5.6.1　分层实体制造技术的历史与方法 …… 166
5.6.2　分层实体制造加工陶瓷 …… 168
5.7　激光近净成型技术™ …… 169
5.7.1　激光近净成型技术的历史与方法 …… 169
5.7.2　激光近净成型技术加工陶瓷 …… 171
5.8　自动注浆成型技术 …… 175
5.9　陶瓷 3D 打印未来的发展趋势 …… 178
5.10　结语 …… 180
参考文献 …… 182
第 6 章　3D 打印中的设计问题 …… 193
6.1　引言 …… 193
6.2　3D 打印中的设计与加工概述 …… 194
6.2.1　3D 打印的设计模型 …… 194
6.2.2　3D 打印的过程 …… 195
6.2.3　3D 打印设计 …… 197
6.3　机遇与挑战 …… 199
6.3.1　设计准则和设计工具 …… 199
6.3.2　多孔零件及网格结构 …… 199
6.3.3　多材料零件 …… 199
6.3.4　3D 打印的质量规范和检验 …… 200
6.4　结语 …… 201
参考文献 …… 201
第 7 章　生物打印：3D 打印在医学上的应用 …… 205
7.1　引言 …… 205
7.2　生物打印方法 …… 207
7.2.1　喷墨打印 …… 207
7.2.2　立体光刻和双光子聚合 …… 208
7.2.3　直接激光打印 …… 209
7.2.4　挤出打印 …… 211
7.3　结语 …… 218
致谢 …… 218
参考文献 …… 218
第 8 章　多功能打印：将电子产品融入 3D 打印零件中 …… 224
8.1　引言 …… 224
8.2　什么是电子产品？为什么要将电子产品融入 3D 打印零件中？ …… 226
8.3　电子产品的传统制备方法 …… 227

8.4　打印的电子产品 …… 229
8.5　电子产品的直写技术 …… 232
8.6　为什么直写技术不能容易地转换为 3D 打印 …… 233
8.7　在 3D 零件中生成电子产品的方法分类 …… 234
8.7.1　复合芯片内置法（类别 1） …… 234
8.7.2　表面直写法（类别 2） …… 238
8.7.3　自由形态多材料 3D 打印方法（类别 3） …… 248
8.8　结语 …… 253
参考文献 …… 256
第 9 章　3D 打印的工业实现 …… 274
9.1　引言 …… 274
9.2　3D 打印技术在工业产品中的应用 …… 274
9.3　工程热塑性材料零件的直接制造 …… 275
9.4　零件的间接制造 …… 279
9.5　金属零件的直接制造 …… 282
9.6　发展前景 …… 286
参考文献 …… 287
第 10 章　航天工业领域的 3D 打印 …… 288
10.1　引言 …… 288
10.1.1　低成本系统 …… 290
10.1.2　低质量系统 …… 294
10.1.3　先进推进系统 …… 296
10.1.4　原位资源的利用 …… 298
10.2　发展文化认同 …… 301
10.2.1　保证安全与质量：3D 打印工艺的资格认证 …… 302
10.2.2　短期成功的实例：缩短开发时间 …… 303
10.2.3　文化灌输：在 3D 打印领域培养劳动力 …… 304
10.3　结语 …… 305
第 11 章　材料领域的 3D 打印与创新 …… 306
11.1　引言 …… 306
11.2　3D 打印用复合材料 …… 307
11.2.1　金属基复合材料 …… 308
11.2.2　陶瓷基复合材料 …… 311
11.2.3　聚合物基复合材料 …… 314
11.3　通过 3D 打印技术制备的纳米复合材料结构 …… 316
11.3.1　金属基纳米复合材料 …… 316
11.3.2　聚合物基纳米复合材料 …… 318

11.4 功能材料 …… 320
11.4.1 功能梯度材料 …… 320
11.4.2 储氢材料 …… 323
11.5 设计自由/3D 打印可行的设计 …… 323
11.5.1 网格结构的设计与开发 …… 324
11.5.2 医学应用的设计创新 …… 328
11.5.3 多功能设备 …… 333
11.6 结语 …… 336
参考文献 …… 337
第 12 章 3D 打印教育 …… 348
12.1 引言 …… 348
12.2 3D 打印在工程教育中的应用 …… 349
12.3 一个扩展活动：机器人设计挑战 …… 358
12.4 超越课堂 …… 359
12.5 结语 …… 360
第 13 章 个性化植入与 3D 打印 …… 362
13.1 引言 …… 362
13.2 临床应用之路 …… 363
13.3 模板软件：植入物的大小 …… 364
13.4 牙科行业：大量私人定制产品的例子 …… 365
13.5 与患者匹配的手术导板和骨模型的 3D 打印 …… 366
13.6 常规产品的 3D 打印 …… 367
13.7 个性化植入物的 3D 打印 …… 368
13.8 硬组织替代颅骨重建 …… 369
13.9 制造成本：3D 打印是一种可行的技术吗? …… 370
13.10 成像人体解剖学的作用 …… 371
13.11 最常见的技术 …… 372
13.11.1 计算机断层扫描 …… 372
13.11.2 核磁共振成像 …… 372
13.11.3 超声波检测 …… 372
13.11.4 X 射线 …… 373
13.12 分割 …… 373
13.12.1 手动分割 …… 373
13.12.2 半自动化分割 …… 373
13.12.3 自动化分割 …… 373
13.12.4 分割精度 …… 374
13.13 软件 …… 374

13.14 CAD 转换成 STL …… 375
13.15 亟需的技术 …… 375
13.16 展望未来 …… 376
第 14 章 3D 打印：扁平化制造的未来 …… 378
14.1 简介 …… 378
14.2 从 3D 打印汽车到空间 3D 打印机 …… 379
14.3 从生物打印到柔性电子系统 …… 380
14.4 在制造业中使用 3D 打印创新：复合材料结构 …… 381
14.5 3D 打印在修复中的应用 …… 382
14.6 3D 打印在组织工程和药物传递方面的应用 …… 383
14.7 按需生产与批量制造 …… 385
14.8 结语 …… 386
参考文献 …… 386

第1章 3D打印与工程全球化

Amit Bandyopadhyay，Thomas PL. Gualtieri 和 Susmita Bose

1.1 引言

3D 打印是一种高速发展并被集成到制造业和我们日常生活中的技术，在商业领域中广为人知，也被叫作不同的名称，如快速成型（Rapid Prototyping，RP）、分层制造（Layered Manufacturing，LM）和实体自由制造（Solid Free Fabrication，SFF）等。3D 打印是直接通过计算机辅助设计实现三维设计，并且不需要任何特定零件工具或模具的一种成型方法。在这个自由逐层制造过程中，多层的建立是在 X-Y 平面上建立单层，然后沿 Z 向或某第三维度逐层叠加而成。当零件制造完成后，它可以用于对概念模型的触摸和感知，可以检测功能原型或直接用于实践。3D 打印不仅是一个可以用来制作个性化新颖物品或原型的工艺，而且伴随着 3D 打印的新发展，可以实现工业化快速制造多种产品的目标，并使人们可以设计和创造新的产品。我们将生活在一个时代的浪尖上，这也将导致众多产品的制造过程发生改变，同时将创造出用户和制造商互动的新风格。集成的 3D 打印工艺有助于人们在几乎任何地方参与设计过程，且可促使本地化工程打破壁垒而上升到一种国际化的规模。正如互联网赋予我们从任何位置传播和访问信息的能力一样，数字化设计和计算机辅助设计本质上使人们可以从任何地方开展、修改和评价设计，因此 3D 打印的设计可以从几乎任何地方产生和测试，而且仅需要用很少的时间。3D 打印设备的能力超过了计算机辅助设计的能力，这使得零件设计和可视化显得比其制造更为困难[1]。作为一种伴随计算机辅助设计而发展起来的新工艺，3D 打印设备的性能和功能都在提升，那么一个产品的设计过程将从仅仅是由成熟的工程师创造，转变为消费者和制造商一起创造，从而使得所设计的产品在世界各地被快速地制造出来。

1.2 3D 打印的历史

1.2.1 3D 打印的开始

3D 打印技术发展于 20 世纪 80 年代。一位名叫 Charles Chuck Hull 的人提出了第一种 3D 打印概念，称为立体光刻（Stereolithography，SLA）。随着激光技术的进步以及所使用材料和工艺的创新，Chuck Hull 首先把这个概念变成了现实[2]。立体光刻系统使紫外线光源集中到一个存放有液体聚合物的储液池，聚合物在被紫外线照射后变硬。在紫外线光源的照射下，聚合物层半固化而形成一定的形状，而未固化的聚合物则继续存于储液池且为正在制造的部分提供原料支持。当该层打印完成后，硬化的聚合物层随工作平台在液体中向下移动，下一层聚合物在该层的顶部继续重复上述过程。这一过程不断持续进行，直到零件按照计算机辅助设计的过程进行完毕并从液体介质中移出。大多数情况下，在零件可以被触摸前还需要进一步固化。Chuck Hull 在 1983 年发明了这种新技术，随后在 1986 年创立了第一家开发和制造 3D 打印机的公司——3D Systems[2]。这是人类历史上第一次真正制作出快速成型设备，而并非是在科幻电影或书籍中。Chuck Hull 也是第一个找到一种方法使计算机辅助设计文件与快速成型系统建立联系、从而加工制造计算机模拟设计零件的人。在他的努力下，3D 计算机辅助设计模型被模拟分切成多片层，每个片层可以通过 3D 打印机来构建成为零件的一层，这样的努力绝非微不足道。3D 打印机的第一代计算机辅助设计只含有关于零件表面的文件，被称为来自立体光刻过程的 . stl 文件。经过发展，该技术专利于 1984 年 8 月被提出申请，并于 1986 年获得美国专利和商标局批准，成为快速成型系统领域的第一项专利[3]。尽管 Chuck Hull 在 1986 年就获得了这项专利技术，但是 3D Systems 公司花了几年时间才研发出第一套固相立体光刻系统[2]。

1.2.2 其他 3D 打印技术的发展

虽然 3D Systems 公司开发并为这项技术申请了专利，但其他创新型企业也开始使用不同的方法和材料研发新型的 3D 打印设备。在德克萨斯州立大学奥斯汀分校，大学生 Carl Deckard 和助理教授 Joe Beaman 博士开始研究一种被称为选择性激光烧结（Selective Lasers Sintering，SLS）的新技术。选择性激光烧结的工作方式是把粉末状的材料铺在衬底板上，激光光束选择性地烧结指定区域的粉末材料，然后将另一层粉末铺展在前一烧结层之上，并重复上述烧结过

程，最终粉末被烧结在一起，形成一个三维粉末烧结零件。Carl Deckard 和 Joe Beaman 博士于 1984 年开始进行此项工作，1986 年制造出了第一台选择性激光烧结设备。之后，他们把该项技术商业化，建立了第一家选择性激光烧结公司 Nova Automation，后来演变成 DTM 公司。1989 年他们制造出了第一台商用设备，称为 Mod A 和 Mod B，并不断改进和制造出了更多的选择性激光烧结设备，直到 2001 年该公司被 3D Systems 公司收购[4]。

大约在同一时间，毕业于华盛顿州立大学的学生 Scott Crump 和他的妻子 Lisa Crump 在他们的车库里开发出了另一种 3D 打印技术。Scott 想为他的女儿制作玩具，为此他发明了熔融沉积成型（Fused Deposition Modeling，FDM）[5] 技术。这项技术是将热塑性塑料加热到半液体状态并沉积到基片上，通过这种方式实现零件的逐层成型[6]。1989 年 Scott 和 Lisa 开办了 Stratasys 公司来出售这项技术，并于 1992 年申请了专利[7,8]。Stratasys 公司一直保持增长势头，现在拥有许多价值两千美元至六十万美元的 3D 打印机，且拥有超过 560 项已被授予或正在申请的专利[5]。

同时，另一个名叫 Roy Sanders 的人开发出了另一种新的快速成型方法。他的公司前身为 Sander Prototype，Inc.，现名为 Solidscape®，于 1994 年发布了旗下首台名为 ModelMaker(TM) 6Pro 的 3D 打印机[9]。这台设备通过喷涂来制造工件[10]，在本质上与立体光刻（SLA）是相同的，但不是把激光光束“喷入”液体介质，而是将热塑蜡液喷到衬底板上来逐层制造工件。这台设备可以制造高分辨率蜡模型，非常受精密铸造行业的欢迎，如珠宝行业[11]。该公司在商业上很成功，但在 2011 年 5 月被 Stratasys 公司收购[12]。

上述技术都只是在那个时期发展的一些原始快速成型技术，然而，这些技术的发明者们并不是唯一看到这些特殊技术的人。当 3D Systems 公司取得其 3D 打印技术专利时，其他国家的立体光刻系统厂商也开始开发这一技术。日本 NTT Data CMET 公司和 Sony/D-MEC 公司分别于 1988 年和 1989 年开始发展他们自己的立体光刻系统[13]。与此同时，一些欧洲厂商，如 Electro Optical Systems（EOS）公司和 Quadrax 公司，也于 1990 年开始开发立体光刻系统[13]。全球各地的许多公司都开始开发他们自己的 3D 打印设备，并不断研发出新的加工工艺。很明显，此项技术已在世界各地引发了人们的极大兴趣，并开始迅速发展。

1.2.3　从原型制作到 3D 打印零件

以上大多数技术都是适用于聚合物材料，一直没有加工其他诸如金属或陶瓷等材料的能力。这些聚合物材料制作出的原型并不能投入实际使用。

为了加工金属和陶瓷零件，3D打印技术得到了更多的发展。在这一趋势下，很多公司试图开发一种金属3D打印设备。最初的一家公司是之前提到的Electro Optical Systems（EOS）公司。EOS公司由Hans Langer博士和Hans Steinbichler博士于1989年创办[14]。最初，他们先后使用立体光刻系统和选择性激光烧结系统打印塑料零件。在20世纪90年代初，他们开始研究使用选择性激光烧结系统来制造金属零件，并于1994年提出了第一个直接金属激光烧结（Direct Metal Laser Sintering，DMLS）设备的原型，随后于1995年推出了第一套直接金属激光烧结系统[14]。从本质上讲，其工作过程与选择性激光烧结相同，但可以直接用于烧结金属粉末，许多普通的工程材料，如铝、钴、镍、不锈钢及钛合金等都可以在这个工艺中使用[14]。1997年，EOS公司与3D Systems公司达成协议，将自己的立体光刻产品线出售给了3D Systems公司，换来激光烧结技术的全球专利权[14]。从此他们拥有了显著领先的选择性激光烧结和直接金属激光烧结技术，即在制造业领域拥有了最受欢迎的3D打印技术，这使得EOS公司成为全球最成功和最具竞争力的3D打印设备公司之一。

在同一时期，另一种可以生产金属零件的3D打印技术正在新墨西哥州的阿尔伯克基被研发，称为激光近净成型（Laser Engineered Net Shaping，LENS®）技术。它由桑迪亚国家实验室开发并由Optomec公司实现了商业化[15]。这项技术于1997年开发，其第一台机器于1998年售出[16,17]。激光近净成型技术系统的工作原理是，沉积在衬底上的粉体在高功率激光的照射下熔化并凝固成型，设备顶部和底部都可以移动，在衬底上的所选区域沉积金属，金属逐层沉积直到完成所设想的零件[18]。Optomec公司一直在改进激光近净成型技术，到2012年为止，该公司已为超过150位客户交付了3D打印系统[16]。

同时期也产生了另一种类型的非常受欢迎的3D打印工艺，这就是电子束熔炼（Electron Beam Melting，EBM）技术，是由1997年创建的Arcam AB公司发明的[19]。电子束熔炼技术是把电子束指向选择性区域的粉体材料，一层粉末在选定地区熔化凝固，另一层粉末便放在这一层的上面继续熔化凝固，该过程一直持续到零件制造完成[20]。通过与查尔摩斯理工大学的合作，Arcam AB公司于2002年发布了旗下第一台电子束熔炼设备，并销售给了两个客户[19]。2007年骨科植入物制造商使用电子束熔炼技术制造了一个符合欧盟认证的钛髋关节植入物[19]。自那以后，更多的植入物开始使用电子束熔炼技术制造。电子束熔炼技术还被应用于航空航天工业，并且随着它自身的不断进步，将会向更多的领域进军。

1.2.4 3D 打印的影响

由于上述这些技术和公司的出现，3D 打印行业一直积极地不断扩大、成长和与时俱进。众多行业都意识到 3D 打印行业的丰厚利润和前景，因而其市场发展更加迅速。自从最初的实践者们首先开发出这项技术，许多新型的 3D 打印技术被创造出来，这些新的技术有些是新颖的，但也有一些只是原有技术的变种。在可用材料的开发和研究，以及探索其最优化性能以达到最终使用要求方面也取得了许多进展。所有这些原始技术均是从快速成型、分层制造和实体自由制造等方法开始的，它们最初的设计也仅适用于高分子材料，只是快速制作原型，或对零件进行展示和说明。多年来，随着技术的发展，3D 打印制造出的功能原型或零件已可以应用于各种环境中。日益发展的 3D 打印产业已然融入工业体系中，自从第一台 3D 打印机诞生起，其所占据的全球市场份额便一直在增长。



图 1-1　3D 打印产业的发展

图 1-1 所示为多年来一直在增长的 3D 打印产业的市场份额。在 2012 年，其市场大约是 18 亿 5 千万美元，而预计到 2017 年几乎可增加一倍，达到 34 亿 7 千 5 百万美元[21]。随着其技术和可用性的持续增长，3D 打印技术将继续深入地集成到工业生产和我们的个人生活中。

1.3 当前制造业面临的难题

1.3.1 集中式和基于预测的制造中存在的问题

目前，货物和产品的标准化分销一般由规模化生产所决定。规模化生产的优点是标准件的生产成本低且生产效率高，然而它也有许多缺点和问题。如果公司以基于预测的制造系统进行运作，那么当由于各种原因导致需求变化时，就可能导致生产上的浪费。这种情况会造成很多产品的浪费和一些人失去工作。然而，按需生产则会避免这样的问题。如果某种产品在外国大量生产，会

使企业对该产品的生产国市场形成依赖。那么，一旦发生自然灾害或战争导致该国市场萧条，则该产品的生产也会受到挫折[22]。这种现象在2011年遭受海啸袭击的日本发生过。当时许多汽车制造工厂遭到破坏，不仅影响了日本本土的汽车生产商，而且也影响了美国的汽车生产商，严重破坏了汽车的生产[23]。类似的问题也存在于分销商身上，并不是所有的产品都能在他们的货架上找到。零售商也并不总是销售新推出的产品，因为他们宁愿销售那些成熟且销量好的产品[24]。这可能会导致这样的一种情形：消费者需要或倾向于购买的最新的产品没货，因为零售商并没有购入该产品。当然，这些往往都是出现在产品大规模生产中的问题；如果产品采用的是小规模按需生产的方法，该问题便可迎刃而解。

1.3.2 通用化设计：消费者仅对符合其要求的产品满意

大批量生产往往会导致另一个问题，即产品一般只是符合大多数人的需求，并未顾及个别消费者的口味。工程师们设计合适的零件去解决问题或满足消费者需求，因为其是为大众而并不是为满足每个个体需求而生产的，所以许多产品并没有确切地满足买方的需求。工程师们只是使产品符合相关的规格要求，无论该规格要求是从何渠道得来，这种信息并不总是一种适合于生产最优化产品的可靠和有效的手段。在大规模的生产流水线上，使用已经建立的工具和方法来生产个性化定制的产品是困难的，这就会限制制造商生产定制产品的能力[25]。因此，很多大规模生产的产品不可能同时满足每位消费者的喜好和口味，这种生产方式只是基本满足消费者的需求。即便对于很多情况来说这没有什么问题，但如果我们有能力准确地制造我们想要的产品，我们为什么不那样做呢？

让我们看这样一个场景，有人需要一张桌子作为办公桌，要求特定的书架、抽屉和适合他们办公室的桌子尺寸，他们很可能想要桌子拥有一些特定的设计以符合其个性化要求。但制造商生产的系列化办公桌的存储空间配置已经确定，且在搬运时可以通过标准尺寸的门，可能并没有一款合适的办公桌可以准确满足特定的某个人的需求。那么，这个人便尝试与制造商联系，看是否能为他生产一款定制的办公桌。因为这会破坏生产流水线，所以若真的这样生产，则会使花费大幅度升高。同时，制造商和客户的沟通也存在问题，如何准确地描述客户的需求可能也是困难的。最后，这个人只可能购买到基本上而不是完全适合他需要的办公桌。现在回到之前的问题：如果制作完美的办公桌是有可能的，且容易实现，这符合成本效益吗？你认为消费者会多花一些钱和精

力去购买吗？当然他们会。就 3D 打印技术的现状与发展以及计算机辅助设计的进步而言，这很快就会成为现实。

1.4 3D 打印：无法比拟的工艺典范

1.4.1 3D 打印技术的现状及其概念

现在 3D 打印技术已经发展到一个准备实现工业化应用的状态。比起传统的加工工艺，它的优势在于大多数行业都对这种加工工艺感兴趣。其优势来源于设备本身的能力，3D 打印设备可以通过逐层建造系统来创造复杂的几何体，虽然有许多类型的方法和设备，但通常它们工作的主要过程是类似的。首先，制作一个零件或对象的计算机辅助设计模型；然后，将 CAD 文件转换为 STL 文件，STL 文件是所有 3D 打印设备使用的标准文件格式，由 Chuck Hull 创建[2]；最后，系统在计算机上将该零件在最易于加工的方向分割成多层的形式，通过不同的方法使材料沉积或凝固，逐层叠加，直到零件制作完成。此系统可以用多种材料和相对简单的建造方式制造出难以置信的复杂几何形状的产品。以往不能使用任何其他制造方法制作的零件，现在也能使用这种技术制造出来。由于其拥有制造上述复杂形状产品的能力，3D 打印的应用场合是任何其他制造方法所无法比拟的[1]。3D 打印技术在艺术、航空航天、医疗等领域均可以有所应用。因为可能被整合到工业生产中，所以这使得它成为一种有前途的新型加工工艺。这将改变零件的制造、设计和分销方法，以及客户与制造商的关系。

1.4.2 3D 打印技术的优点：随心所欲地设计

3D 打印技术将对不同行业的很多商品的制造过程产生深远的影响。其优点包括拥有制造以往不能制造的零件的能力。3D 打印技术可以全流程加工制造出一个完整的零件，且不需要多种设备和工序。这种工艺可以有效地制造出使用其他方法会非常困难、昂贵或不可能制造的复杂几何形状产品。这使得设计师在设计零件的时候拥有更多的自由。很多时候现有的加工工艺往往不能满足最优化的设计要求，而 3D 打印技术，除了要求零件的体积必须要与设备的空间相适应外，从本质上讲是没有这方面障碍的。设计师仅仅需要设计，零部件便可以按其应用要求安装和运行。3D 打印技术的另一个优势在于其仅需要一件工具，就是设备本身，而并没有其他工具方面的花费。虽然有些零件需要

后续的加工处理以达到一定的表面质量，但对于大部分零件而言，所需的加工工具减少了。这就降低了庞大的生产成本，而其他的成本仅仅是机器的维修费用。3D 打印技术同时可以节省材料，因为它是一种通过增加材料而成型的技术，而不是在材料上减去部分体积而成型的技术。减材制造技术，如铣削等，其加工工艺是产品以块体材料下料，并在体积上大于最终的零件。然后，部分材料被切削掉，直到取得最终的尺寸。废料被处置或回收时，制造商通常需要支付一定的费用。而对于 3D 打印技术，其加工工艺是材料一点一点地叠加直到完成整个产品，很少或几乎没有材料被浪费。因此，这种方法可以节约 75%左右的原材料，并节省大约 50%的时间和费用[26]。这些显著的节约便是 3D 打印技术被非常多的制造商所青睐的原因。

1.4.3　3D 打印技术的优点：在制造业中的多功能性

3D 打印技术如此有利可图的另一关键是它在零件制造过程中的灵活性。人们如果发现正在制作的零件设计有缺陷，或还有可以优化其使用性能的改变，便可以瞬间做出这样的改变。对于许多传统的制造方法来说，这可能是十分困难的，例如，在铸造过程中，一旦选定一种昂贵的模具，便不能再更改以适应零件设计的变化。这也就是为什么 3D 打印最初被称为快速成型的原因。这是一种快速制造新零件的工艺，并且花费很少就可以检测零件是否可以有效运行。因为拥有制造实时备件的能力，3D 打印技术现在已经可以作为一种强大的工具。因此，按需生产便更易于实施且成本降低。如果一个设计师想要尝试新的项目，或顾客想要定制款的零件，则可以在不中断正常生产流程的情况下很容易地制造出来。

1.4.4　3D 打印技术的优点：可增强材料的性能

现阶段的 3D 打印技术适用于许多不同的材料，如各种塑料、金属、陶瓷及其复合材料。材料的类型取决于 3D 打印工艺的种类。最受欢迎的材料是塑料，因为人们对于塑料的研究最多，研究时间最长[1]。研究人员发现 3D 打印技术不仅可以使用不同的材料，而且他们正在寻找合适的工艺方法，通过这种工艺方法来改变材料和它们的使用性能。一些新的自由成型制造技术可以连接诸如陶瓷和金属材料，创造出改善磨损性能的复合材料[27]。3D 打印技术也可以被用来在金属基体表面喷涂陶瓷涂层，以增加材料阻热和耐磨性。3D 打印技术开始被应用的另一种工艺是修复破损的零件和结构，当一种材料断裂或有了磨损，3D 打印设备只需添加材料修补或把断裂的两个部分连接在一起，而

不需要更换破损的零件或结构，这一工艺过程被称为激光熔覆（Laser Cladding，LC），可以降低那些需要经常更换某些零件或结构的行业的维护成本[28]。这表明3D打印工艺的优势不仅是能制作复杂几何形状的零件，而且可以通过优化材料的性能使最终完成的零件更优质，以及能够修复损坏的零件。

1.4.5 3D打印技术已经成为现代制造业的一部分

3D打印成为企业制造环节一部分的时代正在来临。GE Aviation集团于2013年12月新建立了一座可容纳60台电子束熔炼和直接激光烧结（Direct Laser Sintering，DLS）设备的工厂[29]。航空航天工业已经开始使用3D打印设备制造引擎的零件。3D打印技术的出现使得航空航天制造商可以优化零件，降低零件重量及减少材料损耗[26]。GE Aviation集团以及许多其他航空航天制造商开始使用3D打印技术或正在把3D打印整合进他们的生产线。即使目前3D打印技术的使用仅存在于一些可以负担得起昂贵工艺过程的行业中，但这也是其用于生产其他商品的前奏。虽然该工艺制造出的零件在表面粗糙度和材料性能方面仍然存在一些问题，但总体而言它现在已经有能力制造具有一定使用性能的零件[26]。

1.4.6 从计算机辅助设计到3D打印技术的演变及其对制造业的影响

各种3D打印设备的强大能力已使产品制造的真正障碍变成了设计环节[1]。3D打印技术可以利用一个CAD文件来制造实时备件，这是其具有开创性的关键所在。CAD技术的进步已经使人们可以设计几乎任何东西，任何零件均可以通过数字建模。CAD文件可以转换为STL文件，并被3D打印设备所使用。与利用图纸的设计方式相比，这种设计方式赋予了工程师和设计师设计更复杂、更具效率的原型和零件的能力。不过即使在CAD被开发出来后，设计师们仍需要制作试件，以便可使用当前的制造方法将它们制造出来。现在他们没有那种障碍了，可以自由地对他们设计的零件设计任何的几何优化，在计算机上设计的任何几何结构均可以形成一个真实的零件。

图1-2总结了3D打印技术的优势和挑战。虽然有很多挑战需要加以克服，但是由于易于操作，有利于技术上探索创新，以及前面提到的各种其他的原因，3D打印技术的应用在今后将会显著增加。就像互联网经历的发展一样，预计在未来的几年中，年轻一代的科研人员将引领3D打印技术的应用与其全球化的发展。

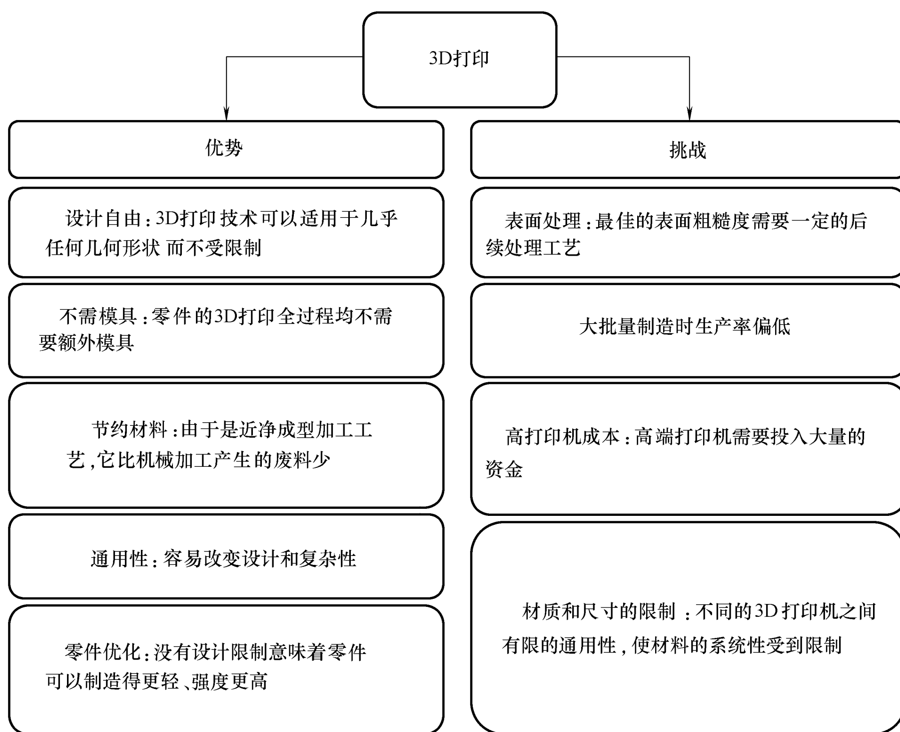


图 1-2　3D 打印技术的优势和挑战

1.5　工程全球化与 3D 打印

1.5.1　工程从本地化转化为全球化

3D 打印技术可以通过 CAD 建立零件，这将使公司和人们在交流信息的时候没有地域的阻碍。公司将能够在世界任何地方有效和高效地沟通设计和概念。有能力操作 CAD 软件的人都具有创建零件或改变设计的能力。无论设计者与生产商的距离有多么远，任何设计都可以被制造出真正的零件。互联网为我们提供了把知识传播到任何地方的能力，而 3D 打印技术与 CAD 技术同样给了我们这种能力，不过它们传播的不仅是想法，而且是实体对象。零件的创作可以从地球上的任何地方开始，甚至地球外也无妨，所以我们现在有能力使工程从本地化转变为全球化。

图 1-3 所示为科研人员的设计和想法是如何遍布全球的示意图，而他们本

身可以在几乎任何一个位置。任何设计，从简单工程零件到大型建筑均可以被概念化，并在这个世界的任何一个地方实现。由于有最终使用它们的当地居民参与，因此这种开放性的设计和制造将会改变下一代产品。



图 1-3　3D 打印和 CAD 技术将使想法和设计的传递与沟通变得简单而高效
（数据来源：iStock. By Getty Images™ Global Communication—Stock Image. Stock Photo：20923045. 2014）

1.5.2　工程师在世界任何地方都可以变得有效和高效

3D 打印技术和 CAD 技术可使零件的商业设计更有效率，并且能从任何地方生产，主要优点是它使得人们想法和设计的交流变得更简单和更直接。很多公司都在不同的国家和地区有分支机构，他们之间明确清晰的沟通是很有必要的。找到关键人物在合适的地点来做一个项目并不总是可能的，而且有时不同设备上的不同零件在不同地区的项目上会出现问题，这些问题可以导致一个项目延迟完成，这是因为相互配合的零件来源不同或者工人思想交流比较困难。在过去，其他设计师可以发送图样来试着解释做了些什么，现在则可以通过互联网发送 CAD 文件，这样的方式比读平面图样更具有优势。然而，在计算机上测试和看到的东西与真实的东西及其真实的工作状态还是不一样的，这可能会导致零件装配出现问题。波音公司的波音 787 客机在生产中就遇到了这一问题。波音公司有许多零件是在美国以外其他地方制造的，当波音公司把这样的零件采购回华盛顿州埃弗里特工厂装配的时候，一些零件并不像他们原来想象的那样[31]。如果使用 3D 打印技术的话，这些问题就会少很多。通过给设计师或厂家零件的文本模型，就可以将信息以最有效的方式传递到全球不同地域的设计小组。设计文件可以被发送到一个设计小组，修改之后再被发送到另一个位置。因为不需要制作新模具，不需要派人到不同的站点或在制造零件的时候等待很长一段时间，所以能够令所有的过程都经济而高效。与 3D 打印技术有关的这种能力会产生巨大的影响，它将改变设计的过程，一个设计小组可以吸

纳来自于全球任何地域的人们。一些企业已经如以上方式所述，把3D打印技术整合进了自己的体系，例如洛克希德·马丁公司。洛克希德·马丁公司原本有五个不同的相互独立工作的业务部门，不同零件的审核缓慢而且艰难，现在他们已把3D打印机引入到了生产过程的不同领域，以尝试并加速这项工作，这样在每个位置使用相同的系统和机器有助于加速审核[26]。因此现在在世界任何地方有一个设计团队都是可行和有效的。

1.5.3 太空制造不再是一个梦想

3D打印技术甚至可以拥有在大气层外加工的能力。美国国家航空航天局（National Aeronautics and Space Administration，NASA）目前正在试图开发可以在月球上居住的技术。他们正在研发适当的3D打印设备，以便利用月球的资源打造结构或零件[33]。如果或者说当我们有可能在除地球之外的月球或火星定居时，使用3D打印设备可以使地球和宇航员之间的交流非常清晰和有效。如果在工程中出现问题，一些复杂的零件或设备必须在卫星所在的位置制造，则地球上的工程师将能够发送CAD文件到上述位置并完成零件或结构的3D打印。图1-4所示为上述3D打印技术的示意图，就像一家公司可以在多个地点设计一样，3D打印技术允许同样的事情发生在任何可以传输空间数据信号的地方。

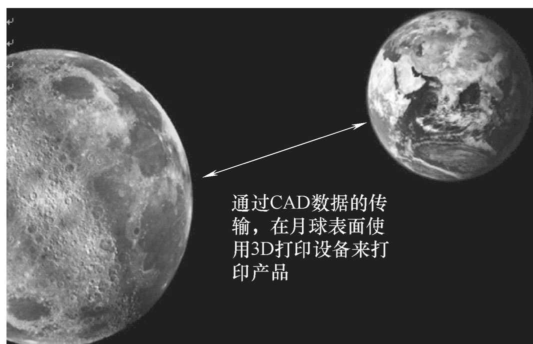


图1-4　地球和月球之间CAD设计数据的传输示意图

（数据来源：iStock. By Getty Images™ Moon and World—Stock Images. Stock Photo：3928179. 2014）

1.6 发展趋势

1.6.1 定制产品的按需生产

工程全球化这个想法并不仅仅停留在公司和工程师的头脑中，而且它将会影响人们的日常消费行为。现在CAD软件是一个几乎所有人都熟悉的标准工具，孩子们在学校的时候就开始学习如何使用三维建模软件。它不再只是高等

院校教授们的绘图工具，而是越来越早地进入了中学课程体系，惠及学生[34]。三维建模软件的技能几乎就如同打字一样，被假定在你到一定年龄后就会掌握，因此本质上任何人都可以设计他们想要的东西，只要它不超出他们的计算机辅助设计能力。现在通过使用3D打印技术，人们可以制作他们的任何设计。



图1-5 3D打印的单体循环椅子
（数据来源：Folkway University of the Arts. Bionic Manufacturing Program. Photo by Nathalie Richter, Design by Anke Bernotat, Partners: Authentics, Plant Biomechanics Group Freiburg, Folkwang University of the Arts, Fraunhofer IWM, Fraunhofer UMSICHT, Fruth, KIT, RPM. Funded by the BIONA funding program of the Federal Ministry of Education and Research）

3D打印技术将有助于实现定制产品的按需生产，并使之成为一个简单的过程。正如前面所述，批量制造方法生产产品有其生产方式上的缺陷。在许多情况下，如果货物可以在更接近于销售的环节制造并且符合客户的具体需求，生产行为便会更经济。批量生产会使大部分货物很昂贵和导致其价格急剧增加，而3D打印技术的应用会使得单件生产更为经济[1]。如桌子、椅子和其他定价适度的家居物品，现在都可以使用最新的3D打印技术制作。定制化服务的需求在增加，许多有这种特点的行业，如家具行业，正逐渐引入3D打印技术[35]。非常独特的复杂椅子已经可以由3D打印制造，如图1-5所示，这表明3D打印技术可以应对零件的复杂性和细节，包括如果另一位顾客想要更改设计或改变它，则他们可以轻松地完成。3D打印加工中心可以建设在很多地域，工程项目并不需要长距离运输，这使得定制那些物品变得非常容易。在1.3.2节中曾叙述了某个人想要特定桌子的例子，如果那个人知道如何使用CAD软件，并给他想要的桌子精确建模，或许他只是需要将CAD文件发送给3D打印制造商，就可以把桌子制造成想要的样子。他可以获得所需要的桌子，并且添加任何自定义零件，例如可以把他的名字刻在上面。假设这些3D打印设备被建造用于生产上述结构产品，那么用这样的设备制造定制桌子的成本不会高于生产一个标准化桌子。即使该人没

有使用CAD软件的经验，在现代化的3D打印企业中，消费者将能够坐下来与一名设计师交流，从而得到理想的椅子或桌子[34,35]。

1.6.2 允许人们把创造力转化为现实

3D打印技术所带来的加工工艺方面的革命，将使消费者能够轻松得到几乎所有他们喜欢产品的定制款，而不需要或仅需要很少额外的费用。拥有了这些能力，人们便更倾向于变得有创意并创造出他们以前从未想象过的新事物。设计团队将从一小群工程师的组合，变成可以聚集每个人思维而进行研究的大集体。现在每个人都可以想出一个主意，并让它轻松成为现实。人们在生活中有多少次想用一项发明来改善日常生活，或只是想要在房子中摆放某件独特的物品，然而，他们让这样的想法擦肩而过，因为没有时间，没有资源，没有使这一想法成真的技能。如果身边有合适的3D打印设备，调试完成并可以制作零件，那么所有的人都可以用自己的想法来创作一个CAD文件，而那台设备就可以完成制造的过程。

1.6.3 个人3D打印设备：一种标配的家庭设备

个人3D打印设备或3D打印机行业的增长，可以让人们在需要制造零件的时候自行完成，甚至不需要将CAD文件发送到制造商处。这使得人们可以定制家庭或日常生活中的物品或项目。例如，如果一个软管手柄坏了，你可以选择设计并3D打印一个，而不是购买。图1-6所示为3D打印的软管阀门手柄以取代坏手柄的照片。如前所述，用户的想象力有多宽广，3D打印技术的应用范围



图1-6　3D打印的软管阀门手柄

注：MakerBot Replicator桌面型3D打印机主要用来生产该产品。（数据来源：G. Andersen. Valve Handle by Geir. MakerBot. Thingiverse. Published on June 19，2011. http：//www. thingiverse. com/thing：9450；Courtesy of MakerBot，Brooklyn，NY）

就有多宽广。许多公司，如 MakerBot®公司，正在研发专门供家庭使用且更便宜的 3D 打印机。图 1-7 所示是一台正在 MakerBot®公司官网上出售的、价值 2899 美元的 MakerBot Replicator 桌面型 3D 打印机的图片。同时，他们也出售价格低至 1375 美元的 3D 打印机[36]。随着这些公司和他们开发的技术的增多，家用 3D 打印机的价格应该会下降，不久之后就会成为一种标配的家庭设备。这使得人们能够更容易地传播想法并设计新的东西，对工程全球化是一个利好的消息。如果现在有人想要定制零件，如一个独特的灯罩，他们所要做的就是设计它和在家里打印它。

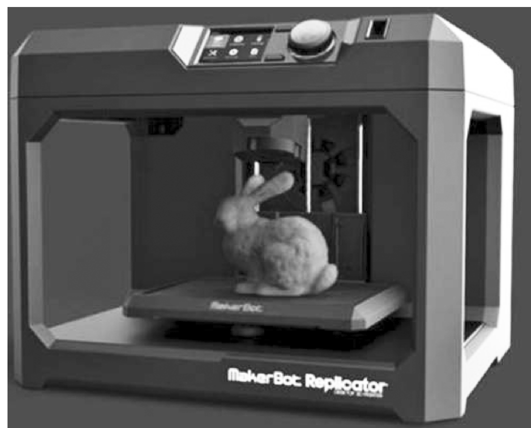


图 1-7　MakerBot Replicator 桌面型 3D 打印机

（数据来源：MakerBot®　Replicator Desktop 3D Printer. Makerbot. com. 2009-2014. http：//store. makerbot. com/replicator；Courtesy of MakerBot，Brooklyn，NY）

1.6.4　3D 打印推进医疗技术并救助生命

这种全球化的工程不仅能使商业进步，而且还可以促进医疗行业的进步。在植入物或人体组织需要更换的时候，所有人都想接受最适合他们身体需要的。病人想要完美的产品，并且愿意为此不惜重金。目前，在医学领域有不同尺寸的植入物以适应不同的病人。虽然有很多不同类型的植入物，但是有时完全的定制款也是很必要的[37]。定制的植入物可以更好地确保植入过程的成功。定制款的植入物很难用传统的方法制造，并且在取得最佳效果之前往往会有较长的、要求较高的适应期[38]，同时这也往往使病人付出较高的成本[38]。当植入物用于取代某处骨骼或是用于受伤骨骼或组织支架的时候，传统的设备很难或根本不可能制造出这样的零件。而 3D 打印技术就有制造完美适应患者身体

植入物的能力，并且可以制造用以往的方法和设备所不能制造的植入物。图1-8展示了EOS公司用3D打印技术制造的脊柱内固定器，这种零件非常复杂且不能使用常规形式的加工技术制造。这种植入物可以明显降低治疗与愈合的时间，以及有可能解决我们以前不能解决的其他问题。这种植入物对于医院来说，可以提升性价比，以及降低手术价格并增加病人的护理水平[38]。这类的人体组织修复工程，如颅骨植入物和多孔骨支架，现在均可通过3D打印技术实现[39]。如同前述家具制造的例子，这些植入物可以等病人入院后实时制造。通过X射线检验就可以制作患处的CAD模型[40]。这个模型文件便可以被发送到3D打印设备所在的地方，无论是在医院的其他科室还是其他的国家，该植入物就可按医生最佳的设计方案被精确地打印出来。这会使以前没有合适治疗方案的患者得到治疗，并且节省患者康复的时间，这也是3D打印技术应用的另一个领域。

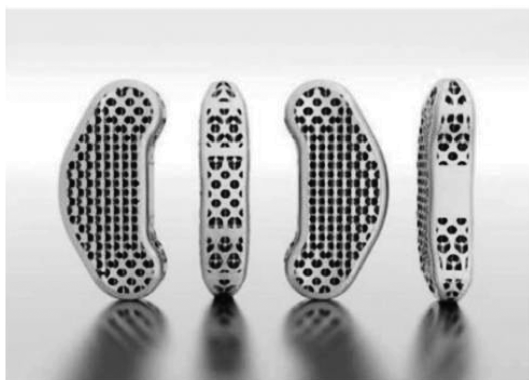


图1-8　EOS公司Ti6Al4V材料制造的脊柱植入物

（数据来源：EOS. Additive Manufacturing in the Medical Field. EOS. E-Manufacturing Solutions. 2013. http：//ip-saas-eos-cms. s3. amazonaws. com/public/b674141e654eb94c/c5240ec3f487106801eb6963b578f75e/medicalbrochure. pdf；Courtesy of EOS，Krailling，Germany）

1.7　结语

总而言之，3D打印技术将对商品的制造，以及创造一个思路和设计方案可以最有效传播的全球工程产生深远的影响。大型制造业的现状是其并不能生产出完全符合消费者想法的产品，另外他们也不生产定制款的产品。3D打印技术是一个有能力制造复杂几何形状产品、改变材料性能、并赋予生产零件灵

活性的技术。

3D 打印技术的应用是其他任何加工工艺都无法比拟的。将 3D 打印技术整合进企业，就可以生产曾经不可能生产的产品。它最适合做的事情之一就是使零件设计的交流变得简单和有效。因此，企业、消费者，或任何一个拥有计算机辅助设计能力的人都可以设计、修改或自定义某个零件。他们可以直接在他们的位置打印并实地测试零件。3D 打印技术将使公司和设计团队在多个位置以尽可能有效的方式一起工作。总之，3D 打印技术将使零件工程变得没有边界或障碍，并把工程的形式由本地化转变为全球化。

参考文献

[1] N. Hopkinson, R. J. M. Hague, P. M. Dickens. *Rapid Manufacturing. An Industrial Revolution for the Digital Age*. John Wiley & Sons, Chichester, 2006.

[2] 3D Systems. The Journey of a Lifetime. www. 3dsystems. com. 3D Systems, Inc. 2014.

[3] C. W. Hull. Apparatus for Production of Three-dimensional Objects by Stereolithography. Uvp, assignee. Patent US 4575330 A. March 11, 1986.

[4] Selective Laser Sintering, Birth of an Industry. Department of Mechanical Engineering and Faculty Innovation Center, Cockrell School of Engineering. The University of Texas at Austin, Austin, TX. 2013. http://www. me. utexas. edu/news/2012/0612_ selective_ laser_ sintering. php.

[5] Inventor of 3D Printing Scott Crump: "My Dreams Started in a Garage." 3D Printing. com. September 17, 2013. http://on3dprinting. com/2013/09/17/inventor-of-3d-printi-ng-scott-crump-my-dreams-started-in-a-garage/.

[6] FDM Technology. Stratasys for a 3D World. Stratasys. 2014. http://www. stratasys. com/3d-printers/technologies/fdm-technology/faqs.

[7] S. S. Crump. Apparatus and Method for Creating Three-dimensional Objec-ts. Stratasys, assignee. Patent 5121329. June 9, 1992.

[8] *International Directory of Company Histories*, Vol. 67. St. James Press, 2005. Funding Universe. com.

[9] Solidscape. About Us. Solidscape: A Stratasys Company. Solid-scape. com. 2013.

[10] S. Crawford. How 3-D Printing Works? March 1, 2011. How Stuff Works. comhttp://computer. howstuffworks. com/3-d-pringting. htm.

[11] Solidscape. News Release: Sanders Prototype, Inc. Changes Name to Solidscape, Inc. Solidscape. com. Solidscape, Inc.: A Stratasys Company. 2013

[12] Solidscape. News Release: Solidscape Sells to 3D Printer Maker, Stratasys. Solidscape. 2011.

[13] T. Wohlers and T. Gornet. History of Additive Manufacturing. State of the Industry. Wohlers Report 2011. Wohlers Associates, Fort Collins, CO. 2011.

[14] EOS. History. EOS e-Manufacturing Solutions. http：//www. eos. info/about_ eos/history.

[15] Sandia National Laboratories. News Releases：Creating a Complex Metal Part in a Day Is a Goal of Commercial Consortium. Sandia National Laboratories. December 4，1997. http：//www. sandia. gov/media/lens. htm.

[16] Optomec. Company Milestones. Optomec. Production Grade 3D Printers with a Material Difference. 2014. http：//www. optomec. com/company/milestones/.

[17] Optomec. Company Overview. Optomec. Production Grade 3D Printers with a Material Difference. 2014. http：//www. optomec. com/company/.

[18] Optomec. LENS Technology. Optomec. Production Grade 3D Printers with a Material Difference. 2014. http：//www. optomec. com/printed-metals/lens-technology/.

[19] Arcam. Arcam History. Arcam AB® AD to Metal® . http：//www. arcam. com/company/about-arcam/history/.

[20] Arcam. EBM® Electron Beam Melting—In the forefront of Additive Manufacturing. Arcam AB® CAD to Metal® . http：//www. arcam. com/technology/electron-beam-melting/.

[21] L. Wood. Global Additive Manufacturing Market（2012-2017）. Globe Newswire. Press Releases. CNBC LLC，Los Angeles，CA. 2014.

[22] S. Chand. The Advantages and Disadvantages of Large Scale Production. YourArticleLibrary. com：The Next Generation Library. 2014. http：//www. yourarticlelibrary. com/economics/the-advantages-and-disadvantages-of-large-scale-production/10901/.

[23] B. Canis. The Motor Vehicle Supply Chain：Effects of the Japanese Earthquake and Tsunami. Congressional Research Service. CRS Report for Congress. 7-5700. R41831. May 23，2011. www. crs. gov.

[24] L. Perner. Distribution：Channels and Logistics. Department of Marketing. Marshall School of Business. USC Marshall. Lars Perner 1999-2008. http：//www. consumerpsychologist. com/intro_ Distribution. html.

[25] G. Hamel. The Definition of High Volume Manufacturing. Small Business by Demand Media. Houston Chronicle：Houston，TX. 2014.

[26] G. Warwick. Print to Build. *Aviation Week & Space Technology*. 176（11）：40-43，2014.

[27] M. Roy，V. K. Balla，A. Bandyopadhyay，and S. Bose. Compositionally graded hydroxyapatite/ tricalcium phosphate coating on Ti by laser and induction plasma. *Acta Biomaterialia* 7：866-873，2011.

[28] Laser Cladding Services. *Services we offer*. www. lasercladding. com. 2014.

[29] G. Warwick. Adding Power. *Aviation Week & Space Technology*. 176（11）：43-44，2014.

[30] iStock. By Getty Images(TM) Global Communication—Stock Image. Stock Photo：20923045. Alberta，Canada. 2014.

[31] D. Gates. Boeing 787's problems blamed on outsourcing，lack of oversight. The Seattle Times Company，Seattle，WA. 2014.

[32] iStock. By Getty Images(TM) Moon and World—Stock Image. Stock Photo：3928179. Alberta, Canada. 2014.

[33] M. Green and T. Talbert. Lunar Settlement：Piecing Together a Full Moon Picture. Offce of the Chief Technologist. NASA, Washington, DC. October 31, 2012.

[34] H. Livingston. Get 'Em While They' re Young. *Cadalyst*, Winter 2012, USA. http：//www. cadalyst. com/cad/get-039em-while-they039re-young-14242.

[35] J. Gausemeier, N. Echterhoff, M. Kokoschka, and M. Wall. Thinking ahead the Future of Additive Manufacturing－Analysis of Promising Industries. Direct Manufacturing Research Center. Heinz Nixdorf Institute. University of Paderborn, Paderborn, Germany, 2011.

[36] Maker Bot® Replicator Desktop 3D Printer. Makerbot. com. 2009－2014. http：//store. makerbot. com/replicator.

[37] Specialized and Custom Fitted Hip implant Options. BoneSmart. 2014. http：//bonesmart. org/hip/hip-implants-specialized-and-custom-fitted-options/.

[38] EOS. Additive Manufacturing in the Medical Field. EOS. E-Manufacturing Solutions. 2013. http：//ip-saas-eos-cms. s3. amazonaws. com/public/b674141e654eb94c/c5240ec3f48710680/eb6963b578f75e/medicalbrochure. pdf.

[39] EnvisionTEC. Tissue Engineering Bone Implants using EnvisionTEC 3D Printer. EnvisionTEC, Dearborn, MI The benchmark in 3D printing. 2014.

[40] M. Veselinovic, D. Stevanovic, M. Trajanovic, M. Manic, S. Arsic, M. Trifunovic, and D. Misic. 34th International Conference on Production Engineering. Method for Creating 3D Surface Model of the Human Tibia. September 2011.

[41] G. Andersen. Valve Handle by Geir. MakerBot. Thingiverse. Published on June 19, 2011. http：//www. thingiverse. com/thing：9450.

[42] Folkway University of the Arts. Bionic Manufacturing Program. Photo by Nathalie Richter, Design by Anke Bernotat, Partners：Authentics, Plant Biomechanics Group Freiburg, Folkwang University of the Arts, Fraunhofer IWM, Fraunhofer UMSICHT, Fruth, KIT, RPM. Funded by the BIONA funding program of the Federal Ministry of Education and Research. March 1, 2013.

[43] Roland Berger. Additive Manufacturing. A game changer for the manufacturing industry? Roland Berger Strategy Consultants, Munich, Germany. November 2013.

[44] Statista. Value of the additive manufacturing (3D printing) market worldwide from 2011 to 2021 (in billion U. S. dollars). Statista. 2014. http：//www. statista. com/statistics/261693/3d-printing-market-value-forecast/.

第2章 聚合物和复合材料的3D打印

Ranji Vaidyanathan

本章将陈述聚合物材料和含聚合物的复合材料的3D打印过程，这些材料包括纯聚合物材料、聚合物作粘结剂的陶瓷材料，以及添加了热塑性树脂或纤维增强热固性树脂的高分子复合材料。举例说明了短切纤维和连续纤维增强复合材料的3D打印过程；同时陈述了纳米复合材料的3D打印及其应用；最后，本章总结了3D打印领域，特别是聚合物和复合材料方面，当前面临的挑战及未来的发展趋势。

2.1 引言

3D打印及3D打印技术发展于20世纪80年代末及90年代初（Gibson、Rosen和Stucker，2010），作为实体自由制造、快速成型技术为人们所了解，近来又被称为直接数字制造、快速制造、艺术制件、叠层制造和逐层制造等。本章将从历史的角度讨论与聚合物材料有关的3D打印技术的发展及其发展对聚合物、复合材料3D打印发展历程的影响。工业上统称这些为快速成型，美国材料与试验协会（American Society for Testing and Materials，ASTM）的ASTM F2792委员会从更广的范畴定义它们为增材制造，ASTM F2792对这一技术的发展现状更具有描述性。ASTM F2792把各种增材制造工艺分为七类（ASTM 2014；Paesano 2014）。其中，与聚合物和复合材料有关的类型如下：

1）粘结剂喷射沉积：通过液相粘结剂的沉积粘结粉体材料。

2）材料挤压：通过注孔或管口注射材料。

3）材料喷射沉积：液滴状材料的沉积。

4）粉床熔合：聚合物颗粒受热粘结。

5）光致聚合：利用光触发聚合效应处理液态光敏聚合物。

表2-1列出了各种用于聚合物和复合材料3D打印过程的原材料和生产设

备制造商。最早的材料和设备均是用于聚合物的成型和对应用类型的匹配。然而，随着设备功能和软件的改进，许多厂家正在生产出能直接应用于实际的功能原型。

表 2-1　按 ASTM F2792 标准分类的聚合物和复合材料 3D 打印的原材料和生产设备制造商

ASTM F2792 分类类别	聚合物和复合材料 3D 打印原材料	设备生产设备制造商
粘结剂喷射沉积	聚合物、粉体、弹性纤维	3D Systems、ExOne、Z-Corp（Z-Corporation 2014）
材料挤压	聚合物、短切纤维增强聚合物、陶瓷、连续纤维增强聚合物	Stratasys、MakerBot、Fab at Home、MarkForged（MarkForged 2014）
材料喷射沉积	聚合物、蜡	3D Systems、Solidscape、Objet
粉床沉积	聚合物	EOS、3D Systems
光致聚合	光敏聚合物	3D Systems、Envisiontec

来源：Paesano，A.，*SAMPE* Journal 50（5）：34-43，2014。

在所有的原材料中，聚合物可能是 3D 打印技术最先进的材料。Gibson、Rosen 和 Stucker（2010），Guo 和 Leu（2013），以及 Paesano（2014）很好地陈述了 3D 打印技术的早期发展和 3D 打印材料的发展现状。本章将着重讲述聚合物材料，尤其是通过自增强纤维、短切纤维和连续纤维进行强化的聚合物材料；本章也将讨论那些需要被加入到陶瓷材料中的聚合物和混合材料，这些材料可以使得陶瓷材料适合于 3D 打印；同时也将对那些不同于传统的生物医学用聚合物和复合材料，如聚乳酸（PLA-PLGA）或羟磷灰石等，进行讨论。

高分子聚合物 3D 打印的早期研发工作始于 20 世纪 90 年代中期，目前新的材料和生产工艺仍在持续发展，特别是高强度热塑性聚合物和复合材料。大多数聚合物和复合材料的 3D 打印工艺都是基于挤压的工艺，这与 Scott Crump（1992、1994）创建的 Stratasys 公司早期的设备相适应，如图 2-1 所示。

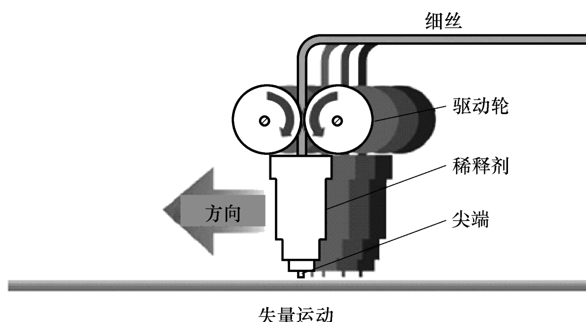


图 2-1　熔融沉积成型过程示意图

虽然 Crump 和 Stratasys 公司早期的专利是关于各种材料在熔融沉积成型过程中的使用，例如蜡、热塑性树脂和金属，但这个过程却受限于用 ABS 塑料、聚碳酸酯和聚醚酰亚胺（聚醚酰亚胺基树脂）制作原型，并且最大操作温度限于 260℃左右，这个局限可归结为以下两个原因：①熔融沉积成型设备挤压机的温度上限限制了原型制造过程所用聚合物的类型；②制造支撑结构的支撑材料也有温度上限。即使与耐高温复合材料混合，也不能使用标准可溶性支撑材料，而仅可使用一种特殊的热塑性支撑材料。这种不溶于水的支撑材料必须在生产后被去除，由于其在薄壁部分的去除存在困难，因此需要壁的厚度超过某一数值，以避免原型在去除支撑材料的过程中发生破坏。

立体光刻是 Jacobs 和 3D Systems 公司研发的第一项 3D 打印技术，其原理是使感光树脂有选择地暴露在紫外线或紫外激光的照射下，从而使其由液体转化为固体（Jacobs，1992、1995）。图 2-2 所示为立体光刻技术原理图。但在光敏树脂单体中加入陶瓷或金属微粒悬浮液来生产陶瓷或金属零件的立体光刻过程存在差异。Griffith 和 Halloran（1996）描述了陶瓷零件制造的典型工艺过程。

选择性激光烧结技术最初是在德克萨斯大学奥斯汀分校开发研究的。当时，Joe Beaman 博士和他的研究生 Carl Deckard 已能利用高功率激光用金属或塑料粉体制得零件（UT-Austin，2012）。零件可由一些粉体材料制得，这些材料包括金属、尼龙-11、尼龙-12 和填充有玻璃微珠或碳纤维的尼龙。选择性激光烧结材料的性能可与传统制造方法所用的材料相媲美。图 2-3 所示为选择性激光烧结技术示意图。

三维打印（3DP™）技术是另一个在生产过程中使用聚合物的技术，最初于 1993 年开发于麻省理工学院，并被用于 Z Corporation 的原型制造。三维打印是从 Michael Cima 最初的专利基础上发展起来的三种 3D 打印技术之一（Cima 等，1993）。与其他 3D 打印技术的工艺过程相似，三维打印技术可由 CAD 模型直接制得三维实体原型，通过使用液体粘结剂粘结沉积粉体层以制得最后的原型。

图 2-4 所示为 Z-Corp 三维打印技术典型的粘结剂喷射过程示意图。在三维打印生产过程中，打印机采用标准的喷墨打印技术，利用液体粘结剂粘合细薄粉体层，继而通过层层沉积制得零件。随着层层的沉积，进给活塞和平台逐步上升，同时通过滚轴机构由进给活塞向平台铺送粉体。

这一技术的显著优势在于，它能利用标准喷墨打印喷头使液体粘结剂均匀分配于粉末层。多个喷墨喷头的使用使这一生产过程快于其他的 3D 打印方法。喷墨打印喷头能在粉末层上进行不连续打印，使粉体颗粒连接起来。一层打印完毕后，活塞会降低一定高度，而后在原来的粉体层上部铺置并粘结一层

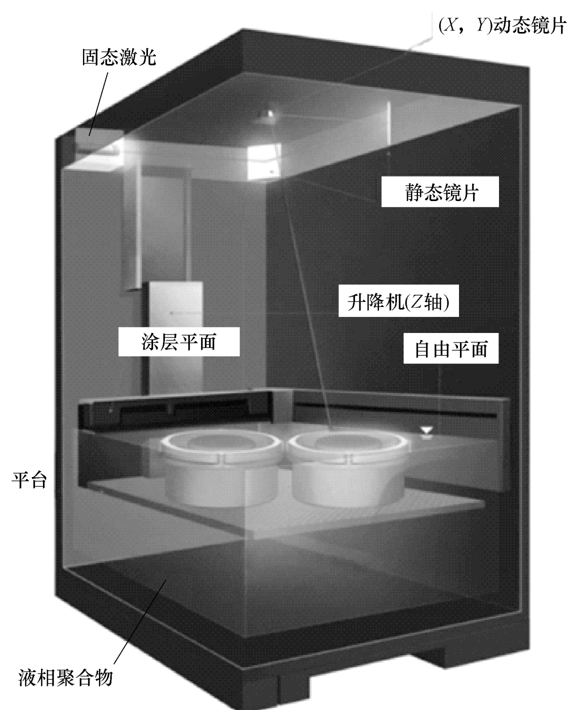


图 2-2 3D 打印立体光刻技术原理图

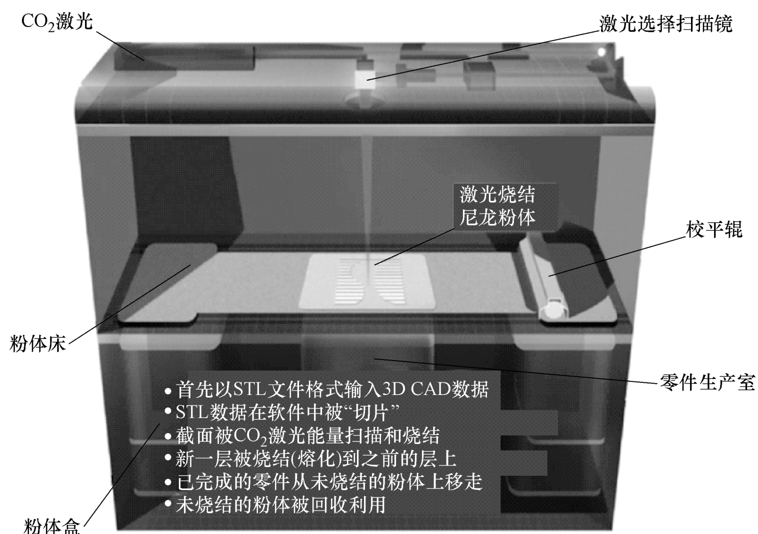


图 2-3 3D 打印选择性激光烧结技术示意图

新的粉体。通过打印，新层被粘结到上层粉体，如此以往最终制得所需零件。

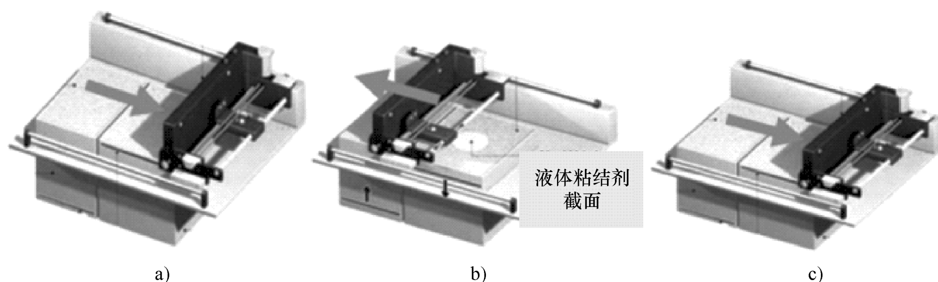


图 2-4　三维打印技术典型的粘结剂喷射过程示意图

a）铺送粉体层　b）打印横截面　c）打印粉体层

（来源：www. 3dsystems. com）

2. 2　高强度热塑性塑料和纤维增强热塑性塑料的 3D 打印技术

3D 打印技术在聚合物和聚合物共混物方面发展迅速，但其较难实现高强度工程聚合物和纤维增强热塑性塑料（短切纤维或长纤维增强热塑性塑料）零件的生产，主要原因如下：

1）一种材料的挤压变形能力与挤压温度下该材料的断裂强度有关，即材料的挤压变形量取决于喷嘴尖口处所施加的力且随挤压温度的升高显著降低。熔融沉积建模或相似的设备使用丝状的进给材料，挤压温度被局限于 260℃，柱力为 0. 35~0. 4MPa，从而限制了可用来挤压的工程聚合物的选择（Stuffle 等，2000）。

2）沉积过程纤维的增加及其排列规则引起零件性能的各向异性（Calvert、Lin 和 Martin，1997）。

3）聚合物和纤维的匹配是有限的。

4）纤维的性能（热膨胀系数、力学性能等）具有各向异性，而聚合物的性能各向同性。纤维和聚合物的粘结在沉积之前需要加热，由于它们的膨胀率与收缩率不同，因此在冷却阶段可能导致裂纹的产生。

5）对于陶瓷复合材料，这种情况更严重。零件在完成之前需要进行粘结剂脱脂和烧结工序，由于基质材料和碳纤维或陶瓷纤维的热膨胀系数差异较大，所以在烧结的冷却阶段可明显观察到裂纹的产生。陶瓷纤维和碳纤维在厚度方向具有负的膨胀系数，而基质组分具有高的正膨胀系数。

6）支撑结构材料并不总是与聚合物粘结剂或者纤维复合聚合物相匹配，

这使得带有凹陷和突出部分零件的制造变得困难。

为了克服3D打印技术在热塑性选材方面的困难，Stuffle等人研发出了一种高压挤压头。在打印过程中，挤压头在CAD软件的控制下依照*X-Y*表的数据进行工作。图2-5所示为挤压头的原理图（Stuffle等，2000）。图2-6、图2-7所示为改造过的有高压挤压头的熔融沉积成型系统。图2-8所示为运转中的高压挤压头的特写图像（Vaidyanathan等，2000）。表2-2列出了一些适用于高压挤压头3D打印过程的高强度聚合物材料（Stuffle等，2000），其中一些是热塑性材料，另一部分是经过熔融处理的热固性材料。

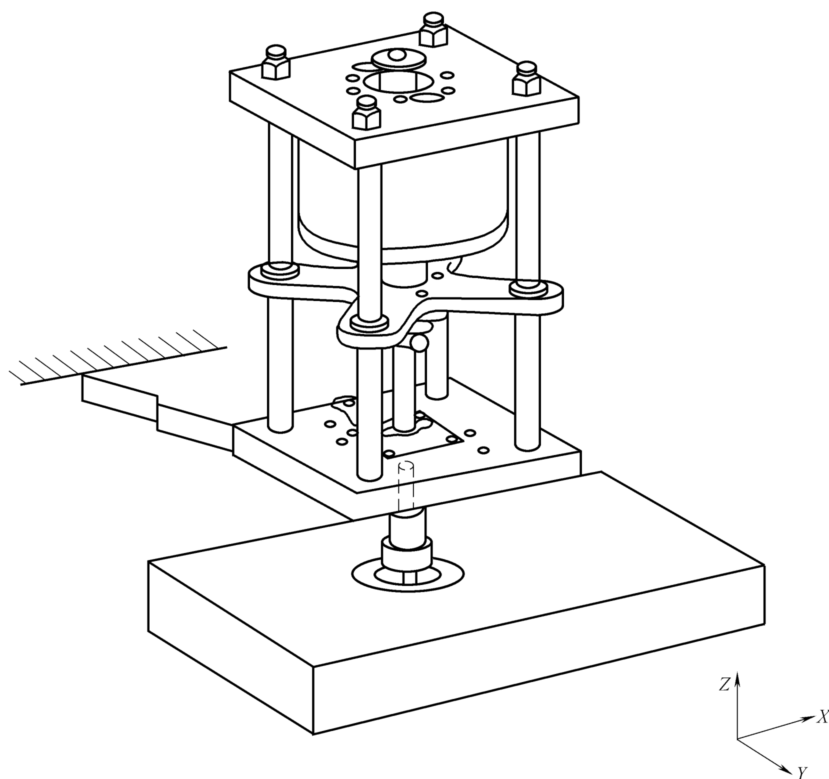


图2-5　高强度工程聚合物、陶瓷和金属的3D打印所用高压挤压头原理图

（数据来源：Stuffle，K. L. et al.，Method and apparatus for in-situ formation of three-dimensional solid objects by extrusion of polymeric materials，US patent No. 6067480，May 23，2000）

高压挤压所涉及的设备和工艺如下：

1）第一步：进给杆压密。

2）第二步：挤压成型。

压密是进给杆的压制过程，进给杆随后用于挤压工序。表 2-2 中材料的使用状态呈颗粒状，受单方向加压的颗粒材料，在高压和接近材料熔点的温度下经热的圆柱形模具和活塞组件的作用成型为无空洞、无缺陷的圆柱形进给杆。表 2-3 为进给杆对应每种材料的工作参数，以及制造进给杆的最优温度和最优沉积工艺参数（Stuffle 等，2000）。进给杆对于温度和压力的推拉周期是 10min，喷嘴直径大约为 0. 58mm（0. 023″）。

高压挤压工艺对表 2-2 中的材料及丙烯酸、丙烯腈、氮化硅、氧化铝、氧化锆材料具有很好的可行性，而且可以实现床体运动而高压机压头静止的状态，反之亦然。表 2-2 所列材料中的聚醚醚酮（PEEK）450G、聚醚醚酮（PEEK）450CA30、聚碳酸酯（Lexan）（无纤维增强和纤维增强）和丙烯酸树脂（Elvacite）是较好的建模材料且性能一致（Stuffle 等，2000）。



图 2-6　改造过的 Stratasys 公司的熔融成型系统
（数据来源：Vaidyanathan，R. et al.，*JOM*，52：34-37，2000）

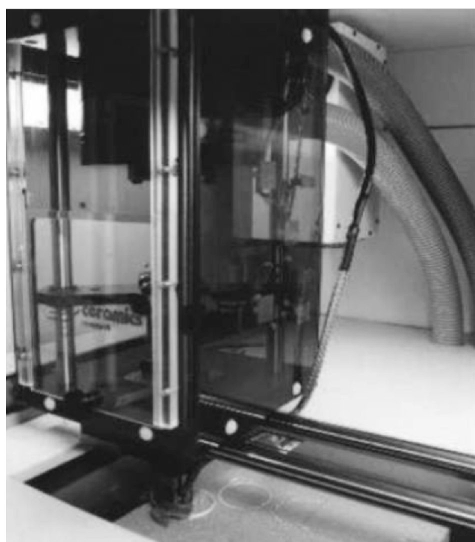


图 2-7　带有高压挤压头的熔融成型系统的操作
（数据来源：Vaidyanathan，R. et al.，*JOM*，52：34-37，2000）

Stuffle 等人（2000）测试了 3D 打印材料（聚碳酸酯、聚甲基丙烯酸甲酯、聚醚醚酮、纤维增强聚碳酸酯及纤维增强聚醚醚酮）的拉伸性能、压缩性能及其断裂韧度，并利用阿基米德原理测试了样品的密度。试样呈典型的狗骨状。实验测试了两种不同取向的试样，V 型试样的取向与加工方向平行，而 H 型试样的取向与加工方向相交。V 和 H 分别代表垂直和水平取向，表示材

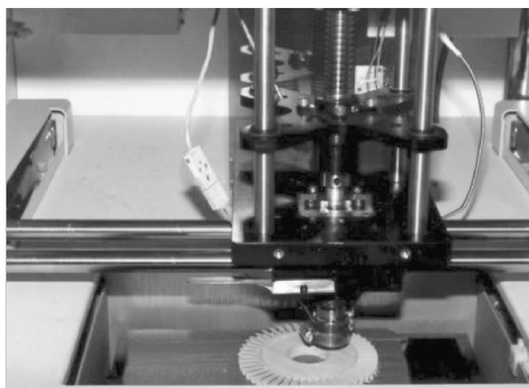


图 2-8 运转中的高压挤压头的特写图像

（数据来源：Vaidyanathan，R. et al.，*JOM*，52：34-37，2000）

料沉积方向相对于力学性能测试设备的方向。实验所用设备型号为 Instron Model 1011，利用楔形夹具通过 4448N 载荷单元对试样进行垂直加载。设备直角机头的行进速度为 5mm/min，测试过程中，计算并记录了实验材料的弹性模量、强度、名义屈服极限、断裂后的伸长率和应变。

表 2-2 适用于高压挤压头 3D 打印过程的高强度聚合物（增强型和非增强型）

商品名称	目前生产商	聚合物	是否增强
PEEK 150	Victrex USA Inc.	聚芳醚酮	无
PEEK 450G	Victrex USA Inc.	聚芳醚酮	无
PEEK 450CA30	Victrex USA Inc.	聚芳醚酮	30%碳纤维增强
Pellethane 2363	Dow Chemical	聚氨酯	无
Torlon	Sabic Innovative Plastics	酰胺酰亚胺	无
Lexan141	Sabic Innovative Plastics	聚碳酸酯	无
Lexan3413	Sabic Innovative Plastics	聚碳酸酯	20%玻璃纤维增强
Elvacite2009	Lucite International Inc.	聚甲基丙烯酸甲酯	无

来源：Stuffle，K. L. et al.，Method and apparatus for in-situ formation of three-dimensional solid objects by extrusion of polymeric materials，US Patent No. 6067480 May 23，2000。

表 2-3 典型工程热塑性塑料的挤压型 3D 打印技术的最优进给杆挤压参数和沉积参数

商品名称	聚合物	进给杆的压制温度 T_R/℃	进给杆的压制压力 P_R/MPa	挤压温度 T_E/℃	沉积温度 T_P/℃	尖端的速度 V_E/(mm/s)
PEEK 450G	聚芳醚酮	345	4.1	400	320	0.4
PEEK 450CA30	聚芳醚酮	345	4.1	390	320	0.4
pellethane2363	聚氨酯	190	4.1	210	140	0.4
Lexan141	聚碳酸酯	185	4.1	240	168	0.4
Lexan3413	聚碳酸酯	185	4.1	260	185	0.4
Elvacite2009	聚甲基丙烯酸甲酯	120	4.1	185	146	0.4

来源：Stuffle，K. L. et al.，Method and apparatus for in-situ formation of three-dimensional solid objects by extrusion of polymeric materials，US Patent No. 6067480，May 23，2000。

Stuffle 等人指出，其测出的抗拉强度、抗压强度和断裂韧度值与制造商标定的参数相比偏低。他们测得的试样的密度大约只有文献中记载的 85%；而含 30%碳纤维的聚醚醚酮（PEEK）（早在 1997 年被报道）（Stuffle 等，2000）的抗拉强度比最好的热塑性材料（Ultem 9085；Stratasys，2014）的强度高出 200%（71.6MPa 和 250MPa），其弹性模量（2200MPa 和 8240MPa）也提高了近 300%。这些材料的性能被发表时，高压挤压技术仍不成熟。现在，随着材料和 3D 打印技术的发展，工程热塑性材料的性能有望好于由 3D 打印设备生产商所提供的材料。

2.3 高强度热固性塑料和短切纤维增强复合材料的 3D 打印技术

热固性树脂体系的 3D 打印技术有两种可能性（Calvert，1998），固化过程中的总收缩可能是沉积过程中最小的收缩和随后较大的均匀后固化收缩的组合，或者是在下一层沉积发生之前的沉积期间最大化的收缩（Calvert，1998）。另一实现每层固化的方法是通过含有溶解盐的胶体交替层的交叉漫延和沉淀来使内部结构矿物化。在 3D 打印的早期，Calvert 和 Liu 指出，交联聚丙烯酰胺和聚丙烯酸胶体能自由成型：把单体、交联剂和催化剂放入加热板，加热使其发生聚合反应（Calvert 和 Zengshe，1998）。对于聚丙烯酰胺，其 3D 打印的原料为 18%的丙烯酰胺水溶液、亚甲基双丙烯酰胺（2%～5%单体的交联剂）、0.03%的过硫酸钾、1%的丁二胺（催化剂和活化剂），并加入质量分数 12%的煅制氧化硅以提高混合物的触变性和液体的流动性。把混合物放入加热板，在 60℃下保温，沉淀 3min 后便开始固化过程（Calvert 和 Zengshe，1998）。可以利用丙烯酸树脂进行相似的生产。在研究过程中他们发现，与预期不同，如果把材料单独处理，交联水凝胶的多重堆叠会发生膨胀，其解释如下：在稀碱液中，一种成分具有较高的链刚度，其他成分具有负的泊松比。

Calvert 等人表述了如何使用自由成型技术，使短切纤维增强热塑性材料和热固性材料比无增强合成材料具有更好的性能（Calvert、Lin 和 Martin，1997）。尽管短切纤维成分的硬度低于连续纤维增强成分，但其在类似喷射造型的成型过程中能做到按比例增加。

剪切时，聚合物共混物中的次生相会发生畸变，这取决于特定的工艺条件，特别是纤维增强聚合物的 3D 打印技术。这些小的次生相的总变形量是混合物的剪切应力变化率、组成聚合物单个纤维的黏度、材料次生相直径的函数。Elmendorp（1986）提出了聚合物共混物中小的次生相在剪切应力下的伸

长量公式。

这些影响因素取决于混合物的挤压工艺。聚合物组分的黏度和界面张力受挤压温度的影响，而混合物的剪切应力随单位挤压力的增加和挤压孔直径的减小而增加。聚合物中次生相成分的直径取决于混合物中次生相的相对浓度，因此，这些液滴的总变形量极大地受作用于聚合物上的剪切应力变化率，混合物中单个高分子的黏性系数，及次生相直径大小的影响（Chin 和 Han，1980；Fayt、Jerome 和 Teyssie，1987；Han，1981；Kobayashi、Kaku 和 Saegusa 等，1988；Moore 和 Kim，1992；Wu，1987）。Elmendorp（1986）详细地描述了高分子混合物中次生相液滴的拉长与所受剪切应力之间的关系。当聚合物初始受压，其球状次生相会伸长变成椭球状（Elmendorp，1986）。随着压力的增加，椭球体因其长轴平行于聚合物挤压方向而具有方向性，最终变成平行于挤压方向的长的连续纤维状。Vanoene（1972）讨论了喷嘴挤压时，聚合物共混物从球形次生相到椭球体到随后纤维状的过程。图 2-9 所示为喷嘴中纤维的示意图。因此，根据高分子聚合物的流变性，在 3D 打印过程中，聚合物中的次生相在高剪切压力的作用下逐渐纤维化（Vaidyanathan 等，2000）。

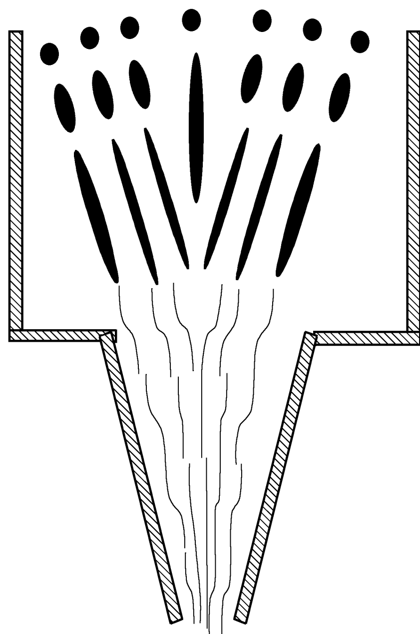


图 2-9 聚合物共混物经过喷嘴时的纤维形成示意图

（改编自：Tsebrenko，M. V. et al.，*Polymer*，17 831-834，1976）

聚合物中纤维含量和纤维取向对自由成型混合物的影响控制着 3D 打印复合材料的力学性能，例如挤压成型技术热固性环氧树脂复合材料的自由生产过程（Calvert，pers. comm.）。聚合物中纤维含量对 828 和 MY720 四功能环氧树脂的影响如图 2-10 所示。图 2-11 显示了纤维尺寸纵横比对复合材料力学性能的影响服从 Halpin-Tsai 方程，尽管当纤维纵横比和纤维含量超出特定值时，3D 打印生产过程会变得更加复杂和困难。

挤压对聚合物的影响特别明显，尤其是加入了与聚合物不同性能第二相的

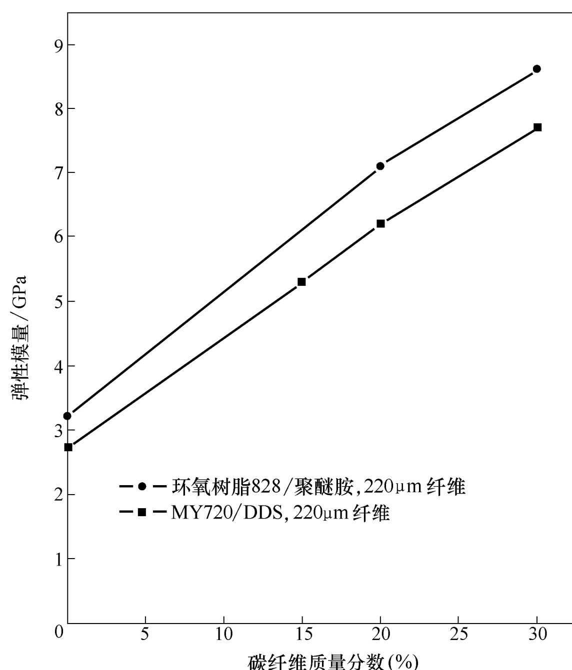


图 2-10　添加到环氧树脂 828 和 MY720 中的 220μm 碳纤维对其力学性能的影响

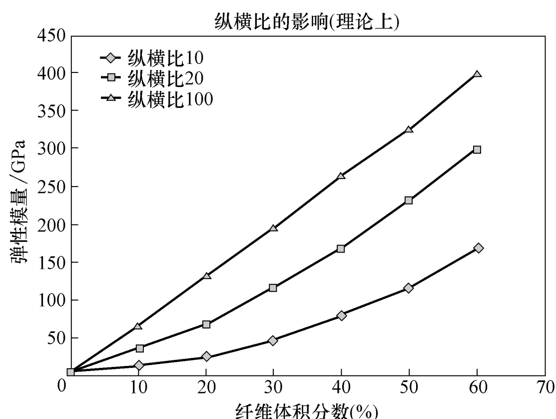


图 2-11　纤维尺寸纵横比和体积比对玻璃纤维增强型环氧树脂 828 力学性能的影响

高分子聚合物，其影响更为显著（牛顿特性和黏弹性）。这在纤维增强热塑性塑料和热固性复合材料中都有体现。Calvert 等人演示了对热塑性复合材料和

热固性复合材料中短切纤维复合材料的挤压行为而引起的对排列的影响（Peng、Lin 和 Calvert，1999）。表 2-4 为 Peng 等人实验得出的材料的典型力学性能，实验指出，当热塑性复合材料中的材料组成垂直或平行于材料棒材时会表现出不同的力学性能。因为两个方向的性能存在明显的各向异性，所以在用 3D 打印设计生产零件时必须加以重视。图 2-12 所示为 3D 打印过程中，挤压成型的热固性复合材料断裂表面的纤维排列图（Calvert、Lin 和 Martin，1997）。

表 2-4　热塑性复合材料拉伸件的力学性能

材料	取向	模量/GPa	抗拉强度/MPa	延伸率(%)
聚醚醚酮(PEEK)	平行	1.7	59	3.3
	垂直	1.8	88	5.3
聚醚醚酮(PEEK) +30%(质量分数)碳纤维 聚碳酸酯	平行	9.4	257	3.0
	平行	1.1	64	8.7
	垂直	3.6	124	3.6
聚碳酸酯+30%(质量分数) 玻璃纤维	平行	3.0	106	3.8
	垂直	1.0	46	5.6
聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)	平行	1.3	23	1.4
	垂直	1.5	61	5.8

来源：Peng，J. et al.，*Compos. A*：*Appl. Sci. Manufact.*，30，133-138，1999。

注：实验所用设备型号：Instron 公司 model 1011；应变速率：5mm/s；测压元件：4448 N；纵向试样加载；楔型夹紧。

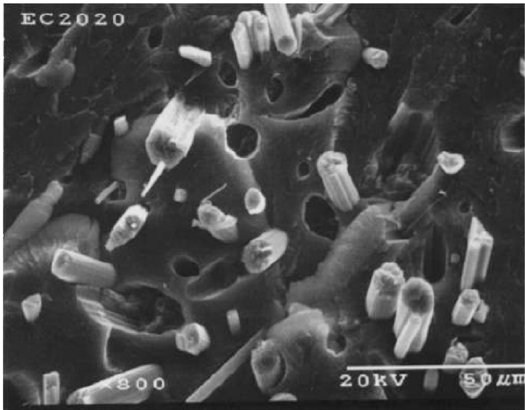


图 2-12　3D 打印过程中，热固性复合材料断裂表面的纤维排列

（来源：Calvert，P. et al.，*High Perform. Polym.*，9，449-456，1997）

图 2-13 所示为环氧基树脂纤维复合材料中纤维取向对弹性模量的影响。

这些试样中的纤维复合材料与试验棒材的轴线分别成不同角度。从图中可以看出，纤维轴向平行于棒材试样的复合材料的弹性模量是其垂直于试样时弹性模量的两倍。

在短切纤维增强复合材料的其他很多实验中也发现了类似的性能差异（Goodridge 等，2011；Hao 等，2006；Kumar 和 Kruth，2010； Nikzad、Masood 和 Sbarski，2011； Zhang 等，2014）。Hao 等人指出，纤维的存在破坏了粉体层的光滑性，因此材料得不到较高的密度和硬度。在他们的试验中，在一种粉体表面涂覆另一种材料的粉体可获得最好的性能，并可通过标准的 3D 打印技术，如选择性激光烧结来制造（Hao 等，2006）。Zhong 等人（2001）向 ABS 树脂中加入短玻璃纤维制得细丝，该细丝可作为熔融沉积成型的原材料。他们发现，向热塑性 ABS 基体中加入与丙烯腈和丁二烯结构类似的增容剂，如氢化丁腈橡胶，可以增大玻璃纤维与热塑性丙烯腈基体的相容性（Zhong 等，2001）。与不加玻璃纤维或增容剂的材料相比，加入玻璃纤维或增容剂的材料具有更好的力学性能、更好的韧性和更美观的细丝表面。

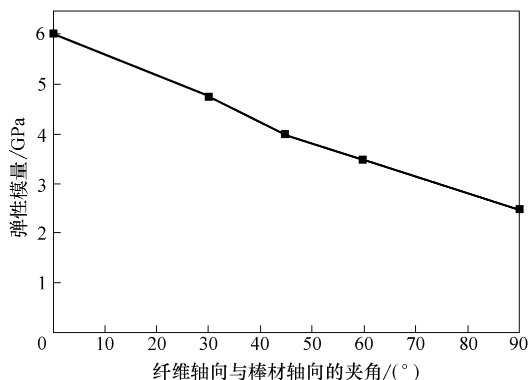


图 2-13　三点弯曲试验测试含 18%（体积分数）玻璃纤维复合材料的弹性模量

2.4　可用于纳米复合材料的 3D 打印工艺

3D 打印工艺特别适用于用超高挤压力成型为复杂形状的纳米复合材料，主要是因为挤压力会限制添加到复合材料中的纳米填充物的填充量不超出一定的范围。此外，填充物颗粒的附聚及低表面能也会限制纳米填充物的填充量（Njuguna、Pielichowski 和 Desai，2008）。

Shofner 等人研究了 3D 打印工艺（挤压成型）对填充有单壁碳纳米管（SWNTs）和气相生长碳纤维（VGCFs）的 ABS 的影响。对于添加 5%（质量分数）单壁碳纳米管的 ABS，其拉伸模量和拉伸强度分别增加 93%和 31%，同样，对于添加 5%（质量分数）气相生长碳纤维的 ABS，其拉伸模量和拉伸强度分别增加 44%和 27%，其拉伸模量和拉伸强度分别如图 2-14、图 2-15 所示（Shofner 等，2003）所示。

挤压对 ABS 中气相生长碳纤维填充物纤维排列的影响如图 2-16 所示，由图中可以看出，3D 打印技术能使纳米级的纤维获得较好的纤维取向。与图 2-17中 ABS 混合物内纳米填充物的均匀分布相比，图 2-16 显示出 3D 打印加工

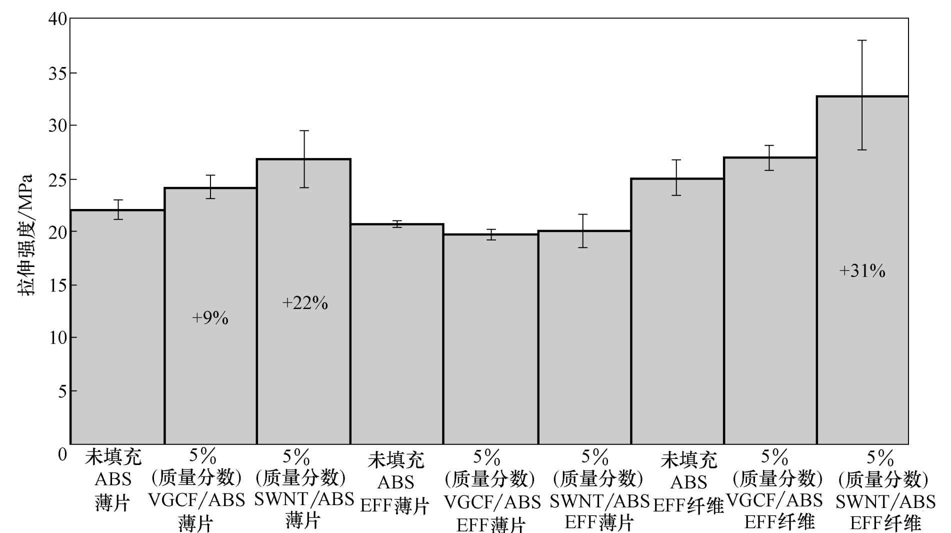


图 2-14　3D 打印过程中填充或未填充 ABS 材料的试样拉伸强度，其百分比变化有显著差异

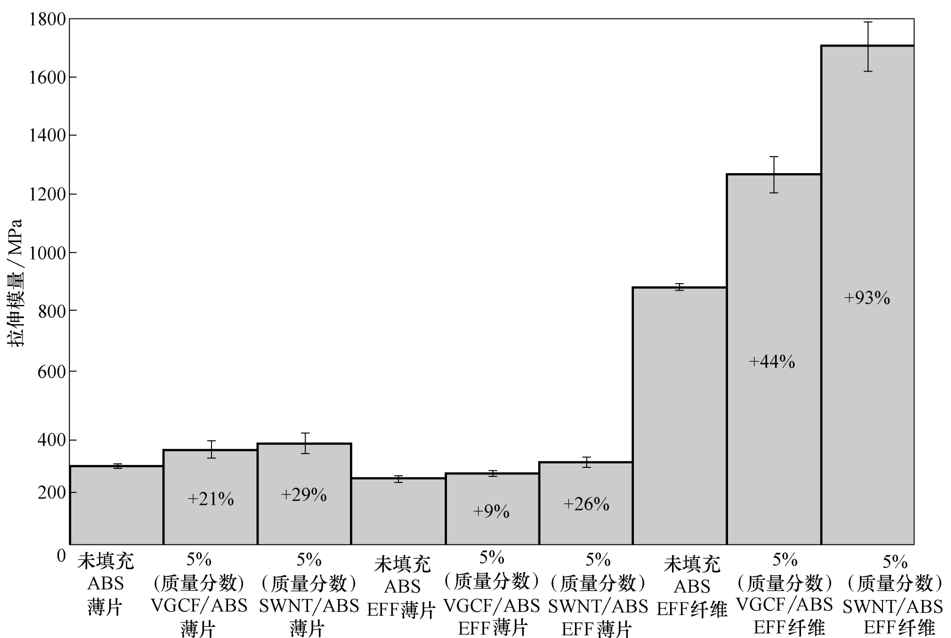


图 2-15　3D 打印过程中填充或未填充 ABS 材料的试样拉伸模量，其百分比变化有显著差异

后明显的纤维排列。Calvert 指出，3D 打印工艺中尖嘴尺寸大约为纤维直径的 50~100 倍。尖嘴尺寸较小可能会发生阻塞，使挤压高分子混合物所需挤压力快速增大。这也是标准熔融沉积成型技术不能用来挤压高固相含量（体积分数大于 50%）和高纤维含量（质量分数大于 30%）的高分子混合物的原因之一。

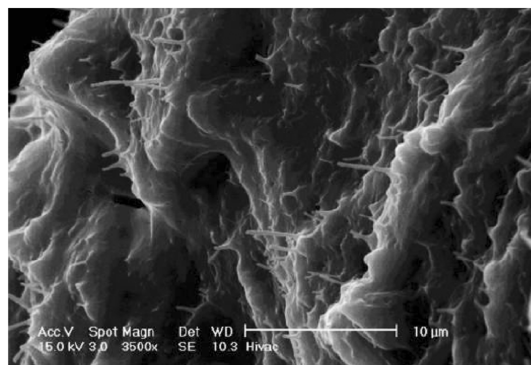


图 2-16　3D 打印技术制造的含 5%（质量分数）VGCF 的 ABS 复合材料选择性溶解后的扫描电子显微镜图像

（数据来源：Shofner，M. L. et al.，*Compos. A*：*Appl. Sci. Manufact.*，34，1207-1217，2003）

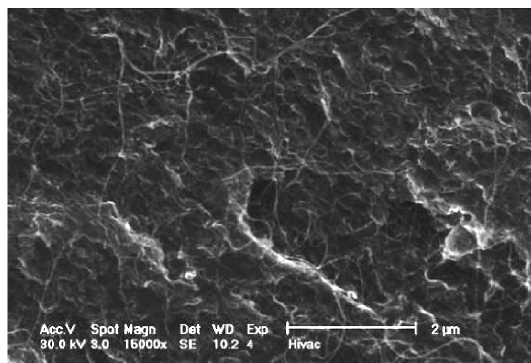


图 2-17　受高剪切应力混合后的含 5%（质量分数）SWNT 的 ABS 复合材料的扫描电子显微镜图像（分布均匀）

（数据来源：Shofner，M. L. et al.，*Compos. A*：*Appl. Sci. Manufact.*，34，1207-1217，2003）

Farmer 等人（2010、2012）提出了一种在基板上组合定向碳纳米管（CNT）簇的方法：使用紫外光固化树脂固化热固性聚合物，然后一层一层地

堆叠。图 2-18 所示为提出的 3D 打印原理图。首先，将紫外光固化热固性聚合物薄层散布在部分基板上，同时把在另一器皿中生长的一组碳纳米管移到基板的同样位置，碳纳米管通过界面张力或碳纳米管/树脂的部分固化而固定。用激光束照射树脂表面使树脂固化，然后基板下移，以便散布另一树脂薄层，移动第二层碳纳米管到树脂表面，重复操作。然而，尽管碳纳米管的生长工艺发展良好，但碳纳米管与 3D 打印技术的结合仍有待发展。若想技术取得较大的发展，必须考虑到以下两个因素：在单层层次上移除不必要的树脂和在加工过程中加入支撑结构。

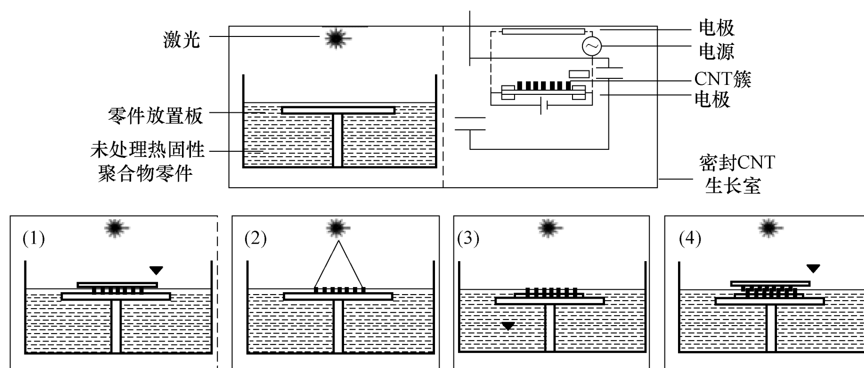


图 2-18　CNT 生长和纳米材料 3D 打印技术相结合的生产设备原理图

（数据来源：Farmer, B. L. et al. , Strategies to combine nanocomposite and additive layer manufacturing techniques to build materials and structures simultaneously, Paper read at *ECCM 15—15 th European Conference on Composite Materials*, June 24-28, Venice, Italy, 2012）

Farmer 等人利用定向生长的碳纳米管的部分润湿来研究碳纳米管层的交错现象，使用图案化的数组来保证厚度的连续性。放置碳纳米管束在合适位置，将树脂润湿并固化或粘结在碳纳米管束上是必要的。这些可以通过将碳纳米管束浸入树脂液中来完成。对于热固性树脂，在树脂黏度显著下降的固化温度下，部分润湿才得以实现，此时润湿区域会破碎成柱状。热塑性树脂的部分润湿也能实现，但是部分润湿的获得仍是一大挑战（Farmer 等，2012）。

Farmer 等人（2012）对图 2-18 中的工艺进行了修改以增加固化的容积负荷。这种方法的原理如图 2-19 所示。如果能对层间和层内的纤维取向加以控制，就可以实现更多的工艺改进。

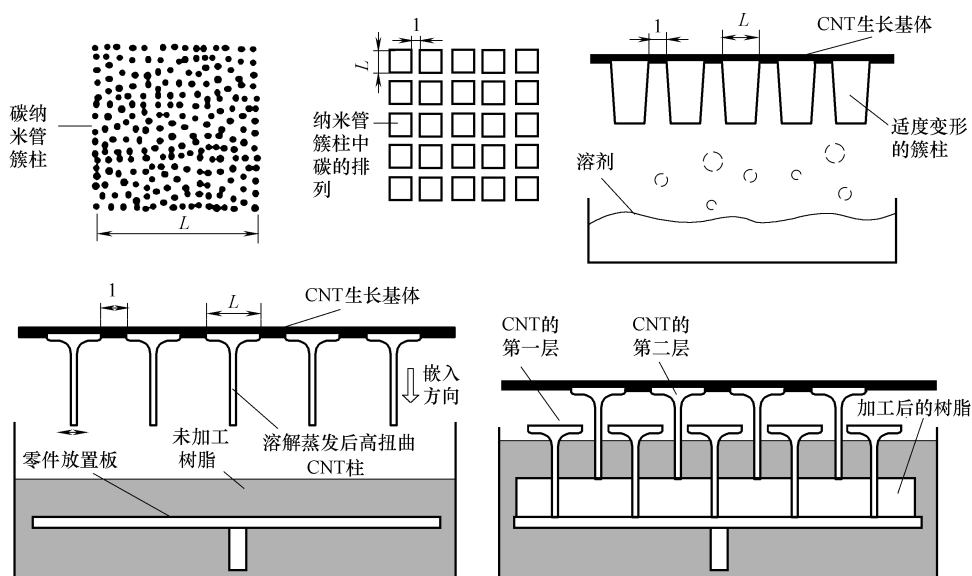


图 2-19　改进后的 CNT 生长和纳米材料 3D 打印技术相结合的生产设备示意图

2.5　连续纤维增强复合材料的 3D 打印过程

目前，用于连续纤维增强复合材料的 3D 打印过程属于自动纤维铺放（Automated Tow Placement，ATP）过程的变种，该技术起初用于指定的不同复合材料的半固化粘结。为设计制造陶瓷基复合材料，代顿大学研究所（the University of Dayton Research Institute，UDRI）的 Don Klosterman 等人对分层实体制造（Laminated object Manufacturing，LOM）技术进行了改进，从而最早开发了该项技术（Klosterman 等，1998、1999；Meilunas，2001；Meilunas、Dillon 和 Nardiello，2002）。这项技术由美国国防部高级研究计划局和空军资助的固体成型制造技术第二组项目进行经费支持，由 Northrop Grumman、Helisys 和代顿大学研究所组成的科研团队负责研发（Meilunas，2001）。该团队由致力于美国国防部高级研究计划局早期资助项目的个人组成。20 世纪 90 年代早期到中期，他们致力于研究低成本的陶瓷复合材料（LC3）和陶瓷的固体成型技术。连续纤维增强复合材料的 3D 打印技术是 1991 到 1997 年美国国防部高级研究计划局主持的陶瓷复合材料固体成型（Gonczy 和 Sikonia，2005）的后续项目。

连续纤维增强复合材料 3D 打印的根本问题是没有一项 3D 打印技术能够真正适应连续纤维预制件、半固化片或编织垫，包括在前一层纤维表层铺置另一层纤维后运用激光精确处理纤维的端部。在 3D 打印过程中考虑到如纤维取向和纤维连续性等几何问题是比较困难甚至是不可能的，这个科研团队首次展示了改进分层实体制造技术以适应纤维增强结构，特别是薄弯壳体组件，是可能的。应当指出，这项技术发展于 3D 打印技术发展的起步时期，其软件和硬件性能正待提高。连续纤维增强复合材料的 3D 打印需要考虑以下问题（Meilunas，2001）：

1）弯曲型分层实体制造技术（早先在美国国防部高级研究计划局资助下发展于代顿大学研究所）（Klosterman 等，1999）在复杂弯曲结构的生产上有其局限性。

2）起初创建的弯曲型分层实体制造系统有阻碍硬件、软件进一步更新的弊端。而且改进后、弯曲型分层实体制造机器的体形包层小于所需的零件尺寸。在转折处的生产过程中，不引入褶皱而实现弯曲部分的生产是不可能的。

3）其限制了连续纤维增强复合材料和组件的分层实体制造技术在商业上的应用。

为了解决组件在制造过程中可能遇到的复杂几何形状和尺寸，在连接部位的弯曲型分层实体制造过程中可以通过改变生产顺序来避免褶皱产生。原始弯曲型分层实体制造设备具有的扫描振镜式反射镜系统需转换为一个振镜扫描器，该系统可以使生产中的零件获得更准确的激光定位、更一致的拐角切削和更好的边缘界线（Meilunas，2001）。基于以上问题，代顿大学研究所的 UDRI-Northrop Grumman 团队决定采购一套弯曲型分层实体制造系统以应对产生在项目早期阶段的技术问题。

结合商用 2D 分层实体制造工艺和最后材料成型步骤对初始计划进行改进，得到的曲形复合材料成型工艺如图 2-20 所示。最后一个步骤可以通过使用匹配的模具或隔膜来制得紧凑的层压板。这个工艺的优点是减少了一些不必要的或耗时的手工连接工序，进而可降低生产成本和获得性能的一致性（Meilunas，2001）。

图 2-20 所示的工艺图中，厚度的堆叠是通过商用 CAD/CAM 软件或者 FiberSIM 软件实现的。

通过合并任何接头顺序，分层实体制造系统使用板层堆叠数据来制造单层 2D 平板的预压薄板。通过使用板层堆叠数据，分层实体制造系统能够在单层的水平上合并任意切片以制造单层 2D 预压薄板，其能被用来在曲形工具上覆盖薄片。最后一步是在模具或半固化片上的合适位置放置一片整合真空薄膜。

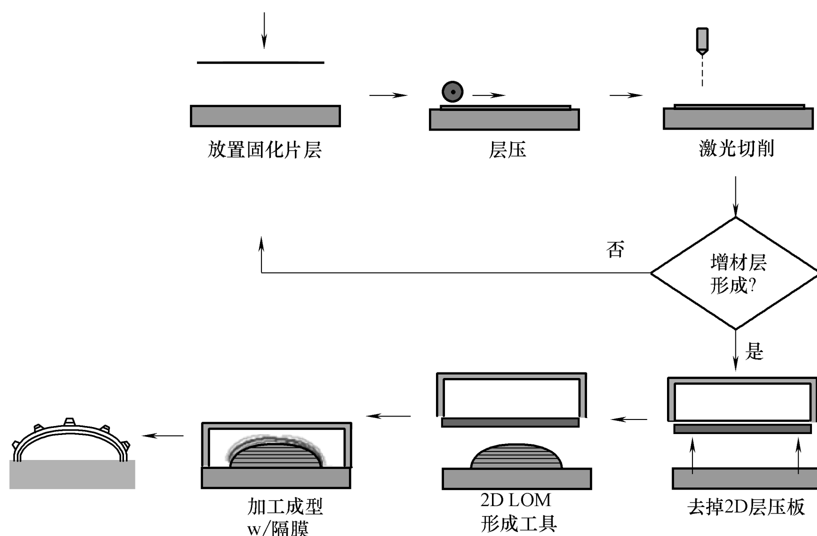


图 2-20　由 UDRI/Northrop Grumman 团队研发的弯曲型分层实体制造复合材料成型工艺示意图

（数据来源：Meilunas，R. Laminated object manufacturing-based design ceramic matrix composites. Final Report No. AFRL-ML-WP-TR-2001-4074，DARPA/Wright Patterson AFB，2001）

最后一步的整合可以在分层实体制造系统或在烘箱中完成。同时，也进行了一些其他的改进。

这项技术的优点有（Meilunas，2001）：

1）修正后分层实体制造系统中的激光定位设备提高了生产的精度和速度。

2）分层实体制造设备中一体化的纤维增强复合材料分析软件能整合所选择或生产中的接头。

3）这项 3D 打印技术能在单层的水平上改进几何形状，而不仅仅在最终的整合阶段，所以，利用这项技术可以生产几何形状极其复杂的工件。

图 2-21 所示为分层实体制造系统的复合材料成型室示意图，图 2-22 所示为实际装置图。其带有一内部尺寸为 775mm×550mm×200mm 的真空箱。每个 76mm 宽的铝合金框架上粘有两个 1.9mm 厚的硅胶薄膜，可控插座上装有一列 6 个 375W 的红外灯。为了在固化工艺中获得足够的热输入，上部的硅胶是透明状的，而下部的硅胶是不透明的。铝合金框架上的真空端口用于在固化步骤中抽真空（Meilunas，2001）。

图 2-23 所示为用于制造精密组件的改进后的分层实体制造设备，图 2-24 所示为分层实体制造设备结合复合材料成型技术制造的精密组件。

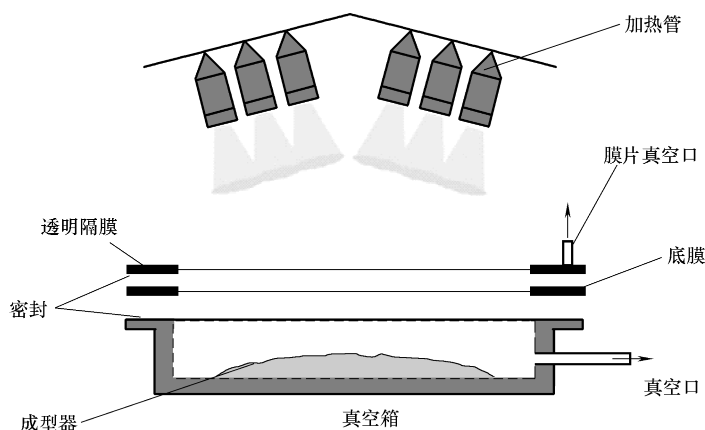


图 2-21 分层实体制造复合材料成型室示意图

（数据来源：Meilunas，R. Laminated object manufacturing-based design ceramic matrix composites. Final Report No. AFRL-ML-WP-TR-2001-4074，DARPA/Wright Patterson AFB，2001）

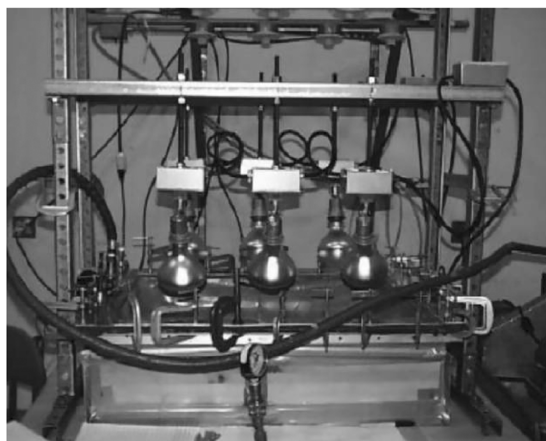


图 2-22 分层实体制造（LOM）复合材料成型实际装置

（数据来源：Meilunas，R. Laminated object manufacturing-based design ceramic matrix composites. Final Report No. AFRL-ML-WP-TR-2001-4074，DARPA/Wright Patterson AFB，2001）

在 21 世纪初，基于 ATP 发展起来一种关于高分子复合材料的新工艺（Don、Gilespie Jr 和 Mcknight，1997），它被用于如 C/SiC 和 C/ZrC 的陶瓷基复合材料（Vaidyanathan 等，2005）。ATP 技术应用广泛，起初应用于热固性复合材料，现在更多地应用于高速民用交通工具的大尺寸热塑性复合材料的原位低压整合处理。利用热塑性半固化片的 ATP 工艺原理可以生产各种所需尺寸的陶瓷束，从而更低廉、高效地实现大型陶瓷零件的生产。



图 2-23　改进后的分层实体制造 2030H 激光扫描仪子系统

（数据来源：Meilunas，R. Laminated object manufacturingbased design ceramic matrix composites. Final Report No. AFRL-ML-WP-TR-2001-4074，DARPA/Wright Patterson AFB，2001）

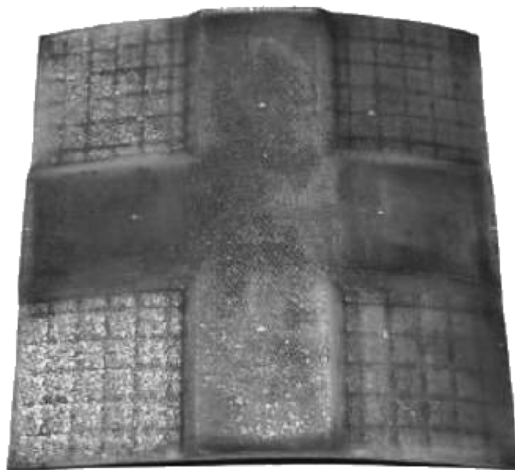


图 2-24　使用分层实体制造设备结合复合材料成型技术制造的 200mm×200mm Nextel 312/Blackglas 树脂复合材料

（数据来源：Meilunas，R. Laminated object manufacturing-based design ceramic matrix composites. Final Report No. AFRL-ML-WP-TR-2001-4074，DARPA/Wright Patterson AFB，2001）

ATP 系统有两个热氮喷嘴用以加热材料，有两个滚筒提供整合过程所需压力。第一个喷嘴和滚筒的作用是预热复合材料表面并同时提供牵引力。材料在滚筒的作用下平稳移动，这个附加工序能使材料小心地附着在表面，而不是被主要整合滚筒拖拽前移。同时，这个附加工序提高了剪切效率，改进了给料机制。第二个喷嘴（主要热源）补充厚度方向所需热源，用以在整合滚筒的

作用下粘结纤维和基底。滚筒提供了所需的牵引力来实现纤维界面的紧密结合，同时提供边界压力以避免内部空隙的产生。施加在两滚筒上的力由一系列的气动执行器独立控制。复合材料纤维能以一种规律循环模式进行放置或者在表面以对称的方式进行放置。表面对称几何形状使复合材料结构实现了更好的一致性。图 2-25 所示为典型 ATP 设备的照片，图 2-26 所示为其工艺示意图。

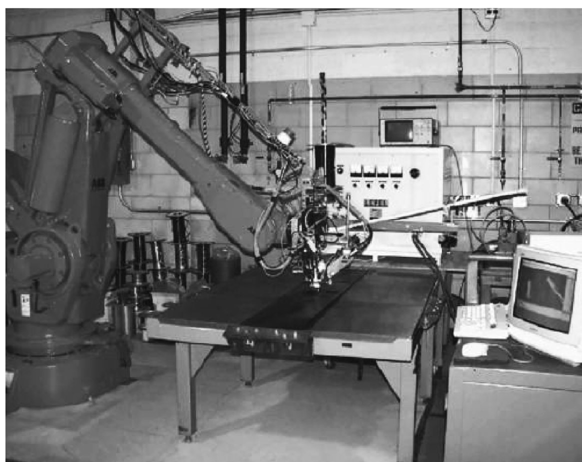


图 2-25　典型 ATP 设备

（数据来源：Yarlagadda，S.，Automated Tow Placement of Composites，2014）

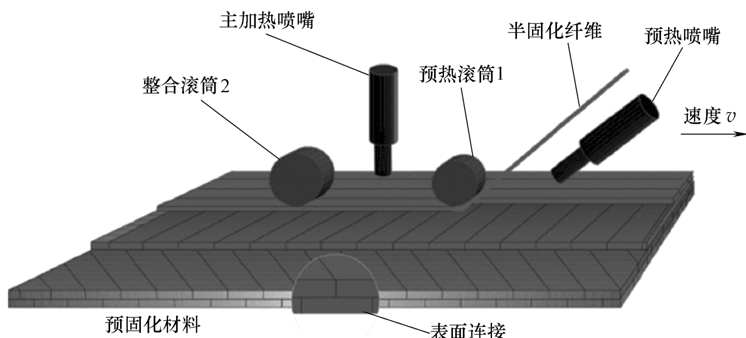


图 2-26　ATP 工艺示意图

（数据来源：Yarlagadda，S.，Automated Tow Placement of Composites，2014）

热塑性材料的 ATP 工艺能生产半固化细丝，尤其是厚 0.125~0.2mm 的细丝，其宽度取决于硬件。ATP 前段能生产厚 6.25mm 的细丝，而如 Cincinnati Milacron 公司的构架系统能生产厚 150mm 的细丝。改进的 ATP 或陶瓷复合材料 ATP（CCATP）主要应用于一系列碳纤维细丝增强型纤维整体材料（Kovar

等，1997）。然而，基底和纤维的热膨胀系数的差别仍很明显，ATP 技术的发展并不完全成熟。例如，超高模量碳纤维和 SiC 基体在热膨胀系数上有很大偏差，分别为-0.5×10^{-6} ppm/K 和3.6×10^{-6} ppm/K，导致整合后残余应力和裂纹的产生。对于减少和消除由基体和纤维间热膨胀系数不匹配引起的基底裂纹，重要的是选择合适的界面材料。当界面材料的取向偏向基底裂纹时，复合材料的强度、韧性都会提高。因此，在纤维和基底之间引入氮化硼界面的材料性能优于直接将纤维加入基底。

热塑性材料细丝铺展的典型工艺参数见表 2-5。这些参数是针对 APC/PEEK 系统的，其玻璃转变温度为 156℃，熔化温度为 332℃，相反，陶瓷基系统用热塑性粘结剂的加工温度范围为 100~140℃。

重要的工艺参数是喷嘴温度、喷嘴高度、前进速度和整合力，这些参数操作范围的最初评估是依据 ATP 工艺中的热流模型。基于这些模型制定了关于材料温度、前进速度和喷嘴温度的流程图。

为得到更高性能的材料，对以下几项工艺进行了改进：

1）设定预热喷嘴的操作温度为 500℃。

2）不再使用滚筒 1。

3）主加热喷嘴定位于滚筒 2 附近。

4）预热喷嘴和主加热喷嘴的气体流速分别为 50 L/min 和 25 L/min。

表 2-5 碳/PEEK 的 ATP 预浸牵引过程控制参数

控制参数	参数值
牵引初始厚度	0.1778mm
牵引宽度	6.35mm
滚筒 1 半径	15.8mm
滚筒 2 半径	19.0mm
滚筒 2 位置	距滚筒固定处 80mm
初始合成温度	100℃
初始滚动温度	25℃
周围空气温度	25℃
火焰气体流速	50L/min
预热器位置	距起轧点 75mm
主火焰位置	距夹点 35mm
火焰温度	850℃
火焰高度	自定
压头速度	自定(上限 100mm/s)
合成压力	300N
面板尺寸	150mm×150mm
纤维尺寸	(−90~+90)

改进后的装置如图 2-27 所示。滚筒 1 设置在滚筒 2 的上方，已不再使用。细丝与热塑性丝连接的过程中，使用滚筒 1 把热的半固化片放在底层板上，避免了滚筒 2 的牵引。目前，陶瓷细丝有较低的操作温度，因此，使用一个加热喷嘴和一个滚筒足以获得良好的连接和整合性能。主加热喷嘴位于滚筒 2 上方，充分冷却滚筒 2 并使其温度低于热塑性粘结剂的玻璃转变温度，这样可避免细丝基底粘着在滚筒上，使滚筒出现纤维斑点，降低生产质量。

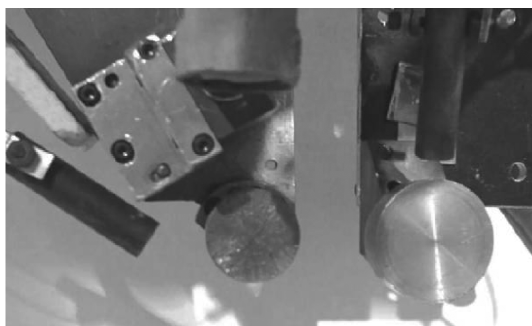
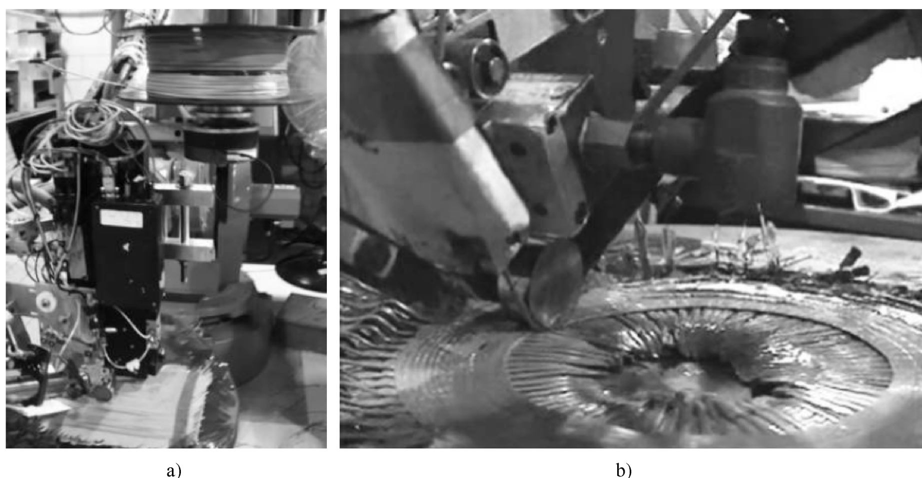


图 2-27　改进后的装置

（数据来源：Vaidyanathan，R. et al.，*JOM*，52，34-37，2000）

图 2-28 所示的装置中使用了精度为±1°的转盘卷筒系统。该系统可以用于水平模型（平的组件）和垂直模型（推进器和气缸等轴对称组件）。这项装置能直接与机器人编程软件相连以执行 ATP 终端 CAD/CAM 的任务。这项改进提高了机器人的使用寿命。Robotstudio 软件能模拟细丝放置过程并向 ABB 机器人提供工具路径信息。图 2-29 所示为连续层的模拟。



a)　　b)

图 2-28　AIP 工艺制造的产品

a）复合板　b）整体叶盘组件

（数据来源：Vaidyanathan，R. et al.，*JOM*，52，34-37，2000）

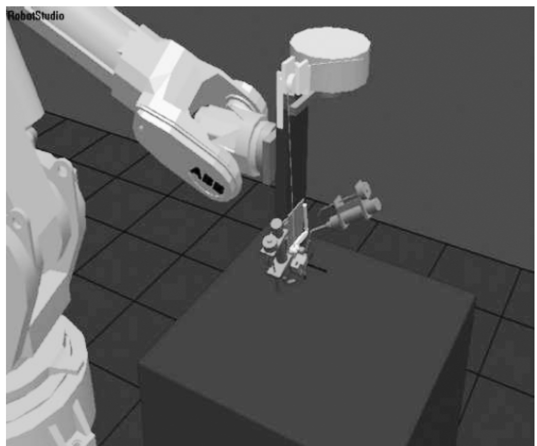


图 2-29　Robotstudio 软件对刀具轨迹的模拟

（数据来源：Yarlagadda，S.，Automated Tow Placement of Composites，2014）

表 2-6　CMC 层压制品陶瓷束铺置过程参数

过 程 参 数	数　　值
初始牵引厚度	1.0mm
牵引宽度	2.0mm
滚筒 1	无
滚筒 2 半径	19.0mm
滚筒 2 位置	与滚筒 1 距离 80mm
预制火炬气体流速	50L/min
主火炬气体流速	25L/min
预制火炬位置	距夹点 75mm
主火炬位置	在滚筒 2 上方
预制火炬位置温度	500℃
主火炬温度	25℃
预制火炬高度	最大(12mm)
压头速度	50mm/s
合成压力	最小（190N）

CCATP 的工艺参数见表 2-6。图 2-30 所示为该工艺制造的一些典型组件。ATP 热塑性细丝放置实验用计算机程序制定了机器人的整个运动顺序。能在每层的操作过程中调控喷嘴参数（温度、高度、气体流速）、整合力，并使其与输入计算机程序的参数一致。最终面板尺寸和连接顺序也被编入计算机程序。一旦这些参数被编入程序，机器人就会启动自动操作模式，按既定的工艺放置细丝。这项技术能生产任意尺寸（受机器人的工作空间限制）、纤维取向和材料体系的生坯陶瓷基复合板。这个项目不是旨在探究最佳工艺参数，而是

证实快速、低成本制造纤维增强陶瓷基复合材料的可行性。

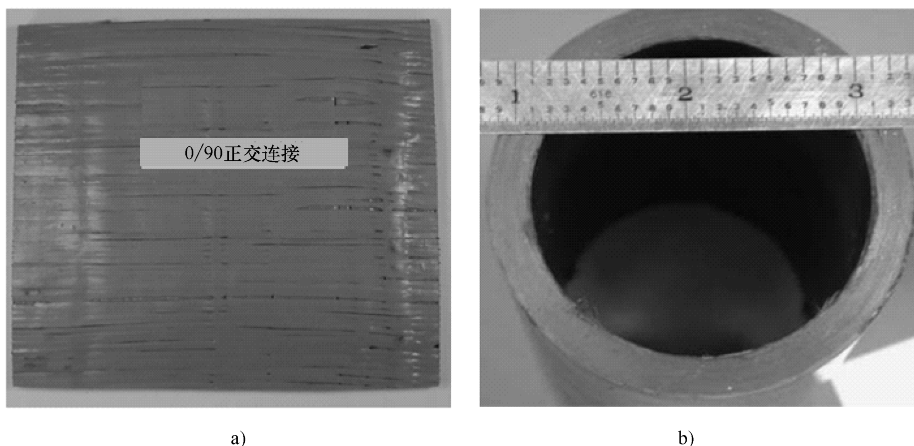
在图 2-30 所示的 ATP 装配面板图像中，细丝放置机制中并列细丝的放置还存在一些困难。细丝放置不成直线，从而导致相邻细丝间存在间隙。要想 CCATP 被 3D 打印技术研发者采纳，需要解决以下四个重要问题：

1）带宽。

2）平面和厚度方向上的带重叠需求。

3）极坐标结构中相邻径向纤维的差距。

4）转速。



a)　　b)

图 2-30　CCATP 工艺生产的一些典型组件

a）烧结正交 0/90 复合板　b）烧结复合管

（数据来源：Vaidyanathan，R. et al.，*JOM*，52，34-37，2000）

1999 年，Jang 等人获得了纤维增强复合材料 3D 打印技术的专利。但这只是对一种工艺的描述，而不是连续纤维 3D 打印技术的一个实例。类似的，橡树岭国家实验室的 Ryan Dehoff 和 Lonnie Lovef 制造了一个演示充填有碳纤维短屑的高强聚合物的挤压成型技术的展示设备。MarkForged 是一种能生产碳纤维增强复合材料的 3D 打印设备，尽管看起来材料像充填有碳纤维短屑的高强聚合物。令人兴奋的是，与橡树岭国家实验室这项技术相关的研究被用于生产世界首辆 3D 打印汽车，并于 2014 年 9 月在芝加哥的国际制造技术展上测试运行。据报道，整个汽车车身由一个巨大的 3D 打印机花费 44h 现场制造成功。3D 打印技术的真正成功需要公众的认可，需要设备制造商和使用者的接受和对纤维增强复合材料类新材料的适应。连续纤维增强复合材料的 3D 打印技术还存在一些问题，亟待解决。

2.6 3D 打印过程中粘结剂的作用及其选择

在无模具陶瓷 3D 打印系统中，由陶瓷粉末加上石蜡粘结剂组成的给料，在沉积过程中会熔化。在挤压之后，需要仔细地去除粘结剂，然后再烧结。给料是石蜡和高分子的混合物，其中陶瓷粉末所占的体积分数通常会高于 50%。给料熔化和流动以及粘结剂的行为对于整个过程及质量控制至关重要，因此需要详细地研究描述其特征。高体积分数颗粒填充高聚物的流变学行为对于颗粒的含量、颗粒表面以及粘结剂的化学性质非常敏感。因此，选择适当的粘结剂对于相应的 3D 打印过程十分重要。

例如，在使用陶瓷熔融沉积（Fused Deposition of Ceramics，FDC）（Agarwala 等，1996）或者自由挤出成型（Extrusion Freeforming，EFF）（Vaidyanathan 等，2000）这两种方法制备陶瓷生坯时，原材料的质量直接决定了材料生产的过程稳定性，以及能否重复制造高强度和精确尺寸陶瓷件。为了减小粘结剂和陶瓷粉体之间的密度梯度，良好的均一性是必须要满足的。如果密度梯度已经出现在粉体中，那么将会在陶瓷自由挤出成型中产生非均匀收缩及缺陷。同时，陶瓷原料也应该具有重复流变性，以便能够按要求自由成型成生坯陶瓷复合材料。此外，对于自由挤出成型法所使用的给料要有较低的熔化黏度（以便于在低压下挤压成型），而且也要具有沉积时快速凝固的能力（可以增加成型速度）。在控制环境下，粘结剂应该能够很容易地从自由成型件上去除并且热分解产物要很少。粘结剂去除的难易程度主要由其烧尽时间来决定，这个又由粘结剂厚度来控制，最后，得出的零件应该能较为容易地被烧结成致密的陶瓷。

下面这个例子就是关于流变性能如何影响 3D 打印过程以及聚合物粘结剂的成分如何影响最终烧结体的性能和特征。向粘结剂中加入 Si_3N_4 陶瓷粉末，即使在很低的剪切速率（$1\sim10s^{-1}$）下，也可以极大地增加其黏度。粘结剂中的固体载荷含量有一个关键值，若超出这一值，其黏度会急剧上升。图 2-31 显示了典型聚乙烯基粘结剂系统的黏度和氮化硅含量的关系。关键黏度极限值应该是 Si_3N_4 陶瓷粉末的质量分数占大约 15%时获得。

动态流变测试是另一种有效的测试手段。它被用来预测陶瓷成型过程中的挤压行为，目前已被应用于基于挤压的 3D 打印中。下面所描述的动态流变特性是在由流变模型控制的应力流变仪中测试所得。动态测量是通过施加微小的变形来研究材料在近乎平衡态时的流动。这里有两种动态监测手段：第一种方法是通过施加已知频率和振幅的外在正弦振动诱导液体产生振动流，液体振动

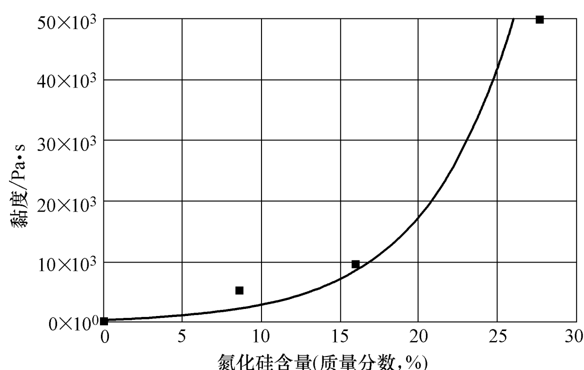


图 2-31 典型聚乙烯基粘结剂系统的黏度和氮化硅含量的关系

的频率、振幅、相位等参数全部被记录下来；第二种方法是自由流体被置于外加条件，例如压力或应变下，让流体快速从一个稳定状态到另一个稳定状态，这样当流体达到新的平衡态时的状态响应就被测量下来。

动态黏度作为频率的函数，本质上来讲类似于未填充聚合物的稳态剪切黏度与剪切速率之间的关系（Bigg，1982），相关公式如下所述

$$\gamma=\gamma_0\sin\omega t \tag{2-1}$$

$$\gamma'=\gamma_0\omega\cos\omega t \tag{2-2}$$

$$\tau=\tau_0\sin(\omega t+\delta) \tag{2-3}$$

式中 τ——剪应力；

t——时间；

ω——黏度计板的旋转频率。

$$G'=\left(\frac{\tau_0}{\gamma_0}\right)\cos\delta \tag{2-4}$$

式中 G'——储能模量。

$$G''=\left(\frac{\tau_0}{\gamma_0}\right)\sin\delta \tag{2-5}$$

式中 G''——损耗模量。

$$\eta^*=\left[\left(\frac{G'}{\omega}\right)^2+\left(\frac{G''}{\omega}\right)^2\right]^{0.5} \tag{2-6}$$

式中 η^*——动态黏度。

动态测量常用于在施加接近零的低剪切速率下来研究聚合物的结构（Bigg，1983）。对于平行型聚合物，在较低的频率下，η^* 与 η（稳定流变速率）接近，但对于交叉型聚合物，频率增加会使 η^* 单调递减。悬浮的流变效

应取决于晶粒间或晶粒与基体间相互作用的程度和强度。按照浓度分类，大部分的悬浮可以分为三类：第一类是稀浓度，填充颗粒间不相互作用，其主要是基体的悬浮效应；在某一浓度，独立的填充颗粒开始与周围颗粒相互作用，这种作用仅限于局部相邻颗粒间，这是第二类悬浮，其中颗粒间发生相互作用的浓度取决于填充颗粒的几何形状和表面活性；在第三类悬浮，基体中的填充颗粒连接成网，一个颗粒的运动会引起其他所有颗粒的位置发生变动，这种影响随着与运动颗粒间距的增加而递减，但也取决于颗粒的性质。这些力及相互作用在挤压型3D打印中尤为重要，必须加以考虑。

当温度接近挤出温度时，必须进行动态测量。对于在自由挤出成型中所用的氮化硅配方，高压挤压头的操作温度为150℃（Vaidyanathan等，2000），所以自由挤出成型工艺中氮化硅配置的动态测量温度为150℃。从图2-32可以看出，实测黏度是频率的函数，黏度随频率的增加而减小，在0.1～100rad/s之间，配置呈线性变化。而且，这种配置为非牛顿流体并出现剪切稀化。非牛顿流体和剪切稀化的性质取决于填充的颗粒尺寸（Kamal和Mutel，1985）。

被测试的可自由成型悬浮液中含有55%（体积分数）陶瓷粉末（StarckM11氮化硅）。下面的测量是在动态振荡剪切下完成的。在150℃、2%的应变下，1rad/s处的黏度为36×10^3Pa·s，同时频率每增加十倍，黏度下降6倍（见图2-33、图2-34），这与在25%（质量分数）氮化硅加载力、1rad/s的频率下，黏度为50Pa·s的情况相似。黏度呈下降趋势，其下降大体与应力成反比。因此，这种材料因晶粒间存在相互作用而存在缺陷。

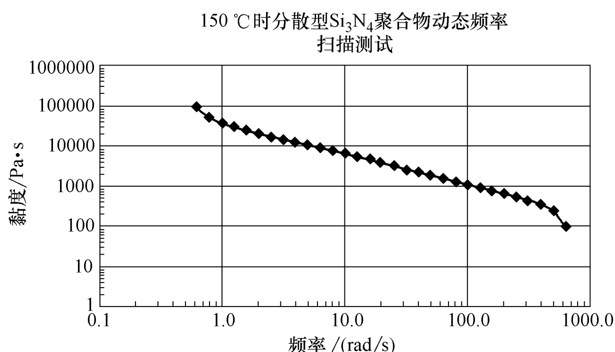


图2-32　标准高压挤压头中陶瓷材料的黏度与频率的关系

简单聚合物流体模型指出，切应变速率小于或等于特征松弛时间的倒数时的阶段黏度大致为一常数，之后黏度开始下降。黏度的下降显而易见，但由于低应变速率阶段不存在稳定时期，松弛时间明显超过1s。这些表明，晶粒间

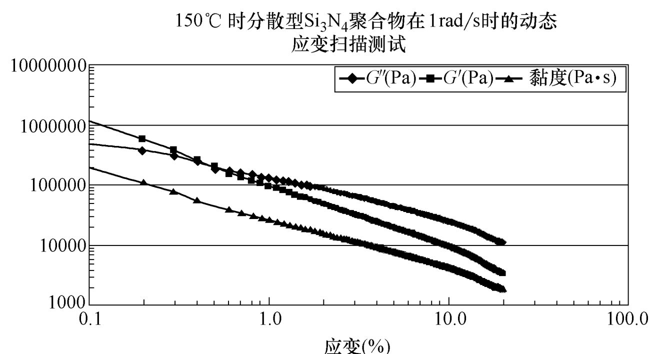


图 2-33 150℃、频率 1rad/s 时的储能模量（G'）、损耗模量（G''）和黏度与应变的函数关系

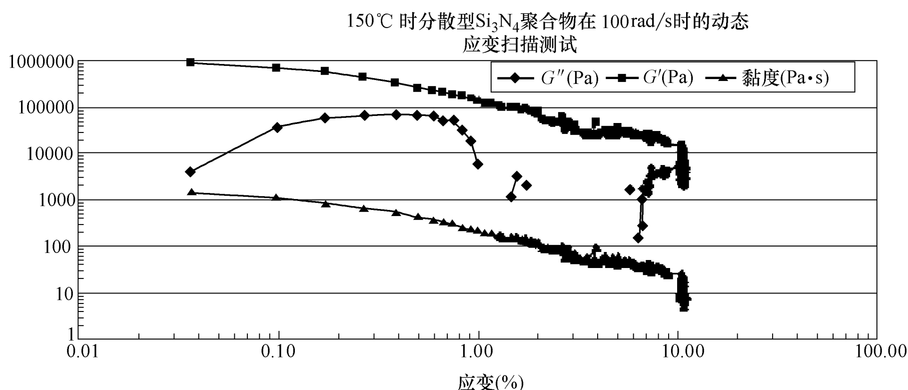


图 2-34 150℃、100rad/s 时的储能模量（G'）、损耗模量（G''）和黏度与应变的函数关系

的相互作用是黏性流形成的主要原因，但熔融物受到剪切力时，黏性流会发生缓慢的变化。

自由成型期间，应该把这些数据和材料的预期操作范围相比较。内充有 $1cm^3/min$ 悬浮液的直径为 0.2mm 的毛细管，其预期的应变速率为 $10^4/s$，在这个切变速率下，150℃下的黏度大概为 30Pa·s。喷嘴直径大约为 3mm，所以所需的驱动力为 3.9MPa。但是，如果材料停止流动，由于流过毛细管时材料不受剪切力，材料的黏度和压强将增加 3 个数量级。这也许是引起不稳定因素的合理解释之一。另一个可能的不稳定因素是毛细孔处的张性增厚，因此，陶瓷或金属粉末设计方案中需要加入分散剂以降低相同晶粒载荷下悬浮液的黏度。

在低频下，聚合物的反应决定着系统的特性。这就解释了为什么低频下剪切模量较低。实验的时间需要允许颗粒在熔融聚合物中运动。由图 2-35 中 G' 与 ω 和 G'' 与 ω 的关系可以看出，损耗模量是频率的函数，其响应大于储能模量的响应，这表明聚合物的缠结不是系统弹性变形的原因，否则，储能模量的响应将大于损耗模量的响应（Dealy，1990）。典型的增塑剂或蜡的加入降低或稀释了粘结剂中聚合物的总量，同时其也可能会削弱因聚合物的存在而产生的缠结。在较高的频率下，晶粒移动的时间较短，并且，附近相邻的粒子进一步阻碍了晶粒的运动，材料的行为趋于固体化，G' 随 ω 的增加而增加。然而，频率对黏度和 G'' 的影响很大（Dealy，1982；Ferry，1982；Middleman，1968）。

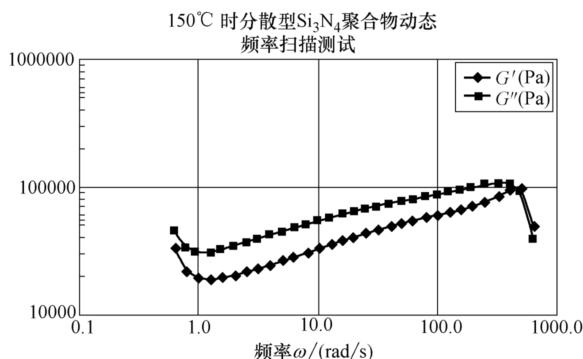


图 2-35　150℃下标准氮化硅原材料的 G'、G'' 与频率 ω 的关系

用 Instron Model 3211 毛细管流变仪测量毛细管流变特性。在 120～150℃进行了黏度测试，图 2-36 所示为含 55%（体积分数）Si_3N_4 的乙烯基粘结剂的黏度与剪切应力的关系。随温度的增加，黏度和剪切应力以同一个数量级逐渐降低。结果表明自由挤出成型试剂无固定结构，为非牛顿流体。并且，毛细管流变仪实验结果与动态流变学结果相吻合。

自由挤出成型工艺用陶瓷原材料的黏度要比所研究的剪切速率范围内的陶瓷原料的黏度高半个数量级。应当指出，对于陶瓷熔融沉积制剂，纯净粘结剂系统的熔融沉积成型温度为 70℃，因此，试验用原料为细丝状而非陶瓷粉末或聚合物粘结剂的混合物。纯净陶瓷熔融沉积粘结剂系统对陶瓷熔融沉积的熔融沉积成型工艺有些黏度限制。自由挤出成型 Si_3N_4 制剂能够自由成型，这表明，自由挤出成型工艺能有效地控制陶瓷粘结剂系统黏度的增加，同时，自由挤出成型系统中粘结剂系统的硬粒载荷有可能增加。典型的自由挤出成型工艺用原材料见表 2-7。

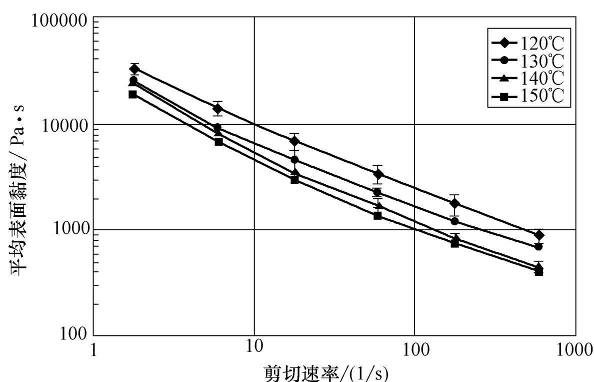


图 2-36 120℃和 150℃时，55%（体积分数）Si_3N_4 乙烯基粘结剂系统的黏度和剪切速率关系图

表 2-7 自由挤出成型中的典型生坯陶瓷原料组成

聚合物成分	体积分数(%)
Si_3N_4 陶瓷或相似的粉末	≈55
饱和弹性体	≈25
塑化剂	≈10
固体石蜡	≈5
丙烯酸树脂溶剂添加剂	≈5

制造完备力学性能陶瓷零件的下一步是设置粘结剂烧损步骤以除去聚合物粘结剂。粘结剂的烧损是陶瓷加工的重要步骤之一（Calvert 和 Cima，1990；Evans 和 Edirisinghe，1991）。粘结剂是陶瓷加工过程的重要组成部分，特别是对成型坯施加力的挤压成型制造过程（Calvert 和 Cima，1990）。对烧损的进一步理解和优化可以通过 3D 打印工艺生产更大的陶瓷零件，并防止粘结剂去除过程中缺陷的产生。

粘结剂去除工艺的系统研究仅开始于二十年前（Evans 和 Edirisinghe，1991），因此，温度在粉末粘结剂软化点以下的加热速率高于实际粘结剂系统的热降解速率，除了这条，本文中引用的几个非线性去除粘结剂的温度-时间表背后没有其他理论基础（Evans 和 Edirisinghe，1991）。因此，需要修正温度-时间热解时间表来适应所用粘结剂系统及粉体的需求，同时，粉体在一定程度上也有利于热分解过程。

接下来讨论有利于优化粘结剂烧损循环过程的典型工艺，尤其是含有陶瓷粉末和聚合物混合物的粘结剂。切削成 4~20mm 厚的薄片的进给棒可以用来

优化粘结剂烧损循环工艺。

把样品铺置在陶瓷或石墨粉末基床上，然后在高纯度氧化铝坩埚中以一定的速率加热到600℃，大多数情况下，粘结剂在到达此温度之前均已烧损。加热速率为2、1、0.5、0.2、0.1、0.05、0.03、0.02或0.01℃/min。实验中，五个相同厚度的试样放入坩埚，以不同的速率进行加热，并以相同的时间间隔从加热炉中取出样本。在整个粘结剂烧损过程中，从室温到600℃被分成相同的温度区间，试样在某一温度区间加热、冷却并称重。标准化试样的重量被视为样板的初始重量，计算每个温度区间的重量损失比。重量损失的速率依据所设两个温度点的时间间隔来计算。

试样厚度5mm、加热速率2℃/min的实验的标准差异见表2-8。

表2-8　试样厚度5mm、加热速率2℃/min的标准差异

温度/℃	重量损失比	重量损失速率
35	0	0
85	0	0
135	0	0
185	0.1266	0.005064
235	0.4136	0.001148
285	1.3016	0.03552
335	2.181	0.03517
415	5.2867	0.124288
465	10.6625	0.21503
525	20.5645	0.33
575	20.687	0.0049

粘结剂烧损过程中须注意的重要问题是裂纹、扭曲、分层和氧化的预防，其产生原因是分解产物没有足够的时间扩散到工件表面并蒸发出去。在这个阶段，空穴的形成有利于避免裂纹和扭曲的产生。在自由挤出成型加工过程中向粘结剂中加入3%的微晶石蜡，可以因多孔通道的形成而避免产生裂纹。早期蒸发形成的多孔通道有利于高温分解产物的逃逸。

表2-9为典型的热解重量分析（Thermogravimetric Analysis，TGA）在160~250℃和350~450℃两个突出峰处的信息。将试样放置在一个小铂金锅，并在流动的氮气流中以2℃/min的加热速率加热到100℃/min即得到以上数据。表2-9中重量损失比是相对于原始粘结剂系统的总重而言的，数据表明，450℃时粘结剂的烧损已经完成。然而，同样重量的样品（相同横截面积）以10℃/

min 的加热速率加热时，峰值会偏高 30℃（见图 2-36）。每个峰下的总面积近乎是恒定的。因此，如果加热速率减小为原来的 1/5，即 0.4℃/min，峰会左移 30℃，但这种情况可以通过增加试样的厚度加以补偿。从图 2-37 可以看出，单个试样在 600℃时粘结剂已完全烧损。

表 2-9 图 2-40 所示的 TGA 图谱突出峰信息

序号	初始温度/℃	终止温度/℃	质量损失比(%)
1	160	250	4.2
2	350	450	13

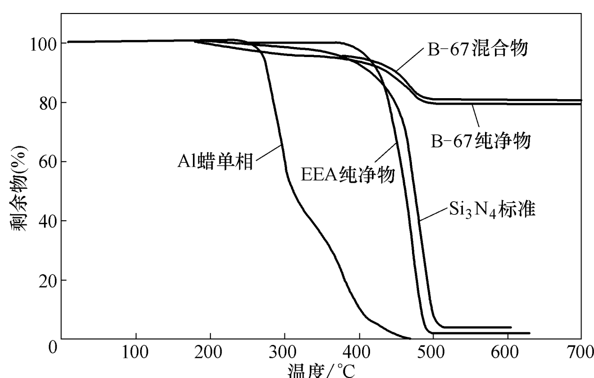


图 2-37 3D 打印工艺中粘结剂组分和陶瓷配剂的热分解

加热过程中，增加加热速率或试样尺寸的情况下，如果粘结剂没有足够的时间达到热平衡，其变质就会转移到更高的温度（Evans 和 Edirisinghe，1991）。如果加热速率变大，或者对分解产物因无法及时到达大的试样表面，试样就会因热偏差而出现膨胀和裂缝。

影响去除粘结剂工序的因素很多，其中试样表面的气体环境就是一个非常重要的、必须考虑的因素。图 2-38 所示的热解重量图，可以用来分析比较不同气体环境下粘结剂系统的热分解动力学。在氮气流中，热分解的热量损失阶段主要发生在 400~500℃之间，300℃之前粘结剂的重量损失量达 1/3。

当空气流和氧气流存在时，观测到了氧化物的热分解。重量损失主要发生在较低温度阶段。由于能有效地除去热分解产物，所以，与静止空气相比，通入流动空气能明显地加速粘结剂的分解过程。240℃时，在氧气流中出现了粘结剂重量的快速损失和温度的快速增加，这表明发生了粘结剂的燃烧现象，而燃烧能加速粘结剂的分解。

在氧气流中，即使以较低的速率加热也很难控制重量的快速损失。另一个

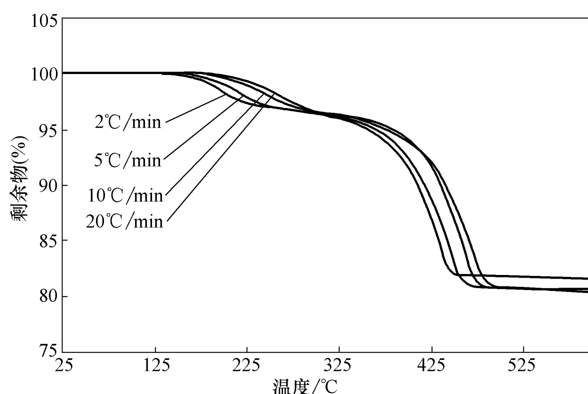


图 2-38　挤压型 3D 打印过程中加热温度对氮化硅配剂粘结剂烧损的影响

选择是静止的空气，但会出现氧化问题。因此，可以选择氮气流为粘结剂提供烧损气氛，以实现粘结剂合理的烧损控制（见图 2-39）。

以上说明解释了如何从真实的试样实验数据来绘制标准的重量损失速率表。这一过程可以在氮气氛围中的 5mm 厚的陶瓷试样上在不同的加热速率下重复操作。粘结剂烧损过程中可假设重量损失速率的值为 0.003，其相对于 0.01mg/min 的重量损失率，这同时是无裂纹试样和有裂纹试样的分界值。即如果重量损失速率大于分界值，试样就会开裂。如果这是一个可接受的重量损失率，即允许烧损过程持续了合理的一段时间，那么就可以以表 2-10 中的加热速率循环进行操作。

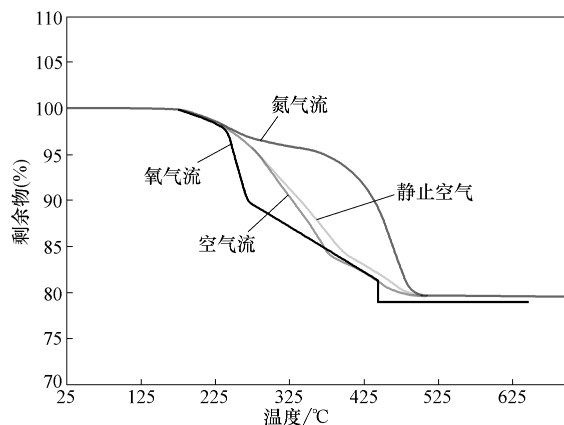


图 2-39　3D 打印过程中粘结剂烧损氛围对氮化硅配剂粘结剂烧损行为的影响

表 2-10　5mm 厚陶瓷试样粘结剂烧损时间表

温度/℃	加热速率/(℃/min)	持续时间/min
35~135	2	50
135~185	2	50
185~325	0. 1	1500
325~375	0. 05	1000
375~475	0. 03	3332
475~525	0. 05	1000
525~575	0. 1	500
575~755	1	50

图 2-40 所示为热解重量分析法研究氮化硅的加热速率曲线，由图可知，加热速率越慢，热解重量损失率越大。

该图是实际试样测试的时间图，其烧损循环时间是 5~19 天。由图可知，厚度小于 5mm 的试样无裂纹产生，大于 10mm 将发生开裂，无裂纹和有裂纹倾向的试样界面厚度分界线是 5~10mm。试样厚度小于或等于 5mm 时，烧损循环能稳定进行。

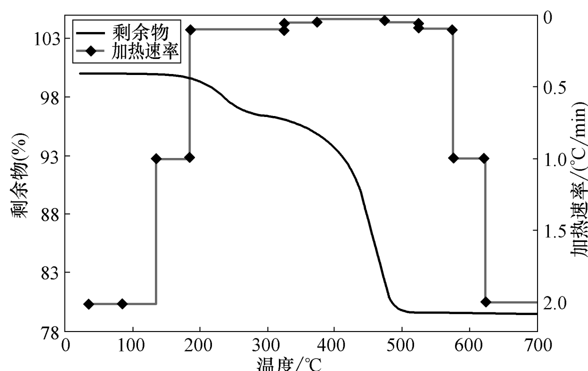


图 2-40　典型 3D 打印粘结剂系统的加热循环分解 TGA 曲线

为界定粘结剂烧损和厚度的关系，可以假设重量损失与截面厚度呈线性或抛物线性变化。依据重量线性损失模型，截面厚度与烧损时间呈比例。增加每段的时间间隔，或将加热速率增大到表 2-10 中原始加热速率值的 4 倍，截面厚度等于或小于 1. 25mm 的无裂纹试样将被热解完全。同样，假如截面厚度与烧损时间是平方的关系，把循环时间降到原来的 1/4，就会让截面厚度为等于或稍小于 2. 5mm 的样品有足够的时间烧损，得到无裂纹的试样。

图 2-41 所示为截面厚度和循环时间的呈线性或平方关系的对数关系图，斜率分别为 1 和 2，图中可以分为裂纹区和无裂纹区。

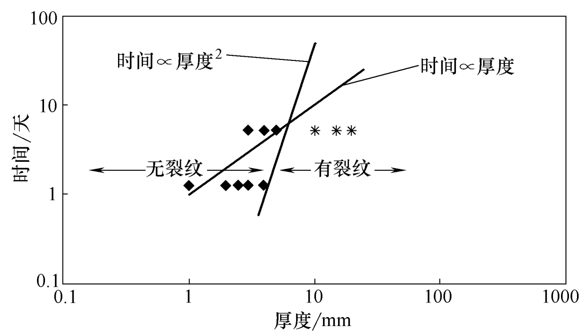


图 2-41 陶瓷 3D 打印工艺典型配剂中无裂纹和有裂纹倾向试样的直线和平方关系模型

图 2-41 所示为线形或抛物线形速率损失模型，由图可得，截面厚度和循环时间呈平方关系，这样可以使厚试样在较短的时间内烧损完全。

2.7 特例：3D 打印过程中的原位纤维强化

在某些情况下，在 3D 打印过程中，加热、加压会引起第二相粒子的合并而生成原位纤维，从而引起强化。例如，Lombardi 等人（1998）通过控制微观组织对共混聚合物进行了自由挤出成型实验。这种混合物由至少两种互不相溶的高聚物组成，其主生相是次生相的二倍。主生相由 2-乙基-2-恶唑啉型聚酯（PEOx）组成，其为一种水溶性的热塑性增强复合材料，其填充物为细滑石粉；次生相为具有高玻璃转变温度的苯乙烯共聚物组成。PEOx 中加入苯乙烯共聚物以提高聚合物共混物的热变形温度，同时可减轻对环境湿度的敏感性（Lombardi 等，1998）。

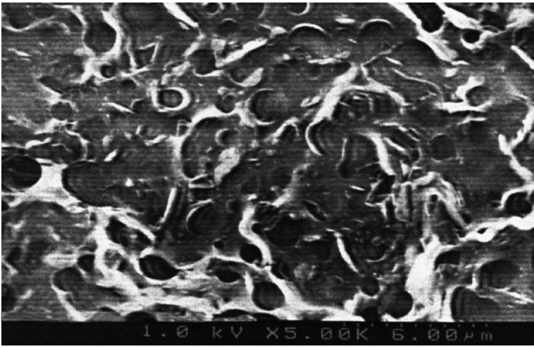


图 2-42 挤压型 3D 打印工艺 PEOx/苯乙烯聚合物共混物原料的微观结构

图 2-42 所示为扫描电子显微镜观察到的原材料的微观结构图，球形小滴状苯乙烯次生相在 PEOx 主生相间均匀分

布。这是由两种互不相溶的聚合物相组成的混合物中典型的微观结构，其次生相变成球形以减少自身表面积并降低能量（Sperling，1997；Tsebrenko 等，1976；Utracki，1990；Vanoene，1978、1972）。混合物中存在的少量第三相相容性聚合物抑制了混合物中晶粒的合并，这种聚合物通过降低次生相和主生相之间的组合梯度和界面能，使自身均能溶于苯乙烯和 PEOx 聚合物（Fayt、Jerome 和 Teyssie，1987）。同时，通过加入足够的增塑剂修正混合物中 PEOx 相的流变性能，使其能运用挤压型 3D 打印技术精确自由成型。材料热处理后的显微结构有完美的球形第二相结构，图 2-43 表明了挤压对理想排列的影响。

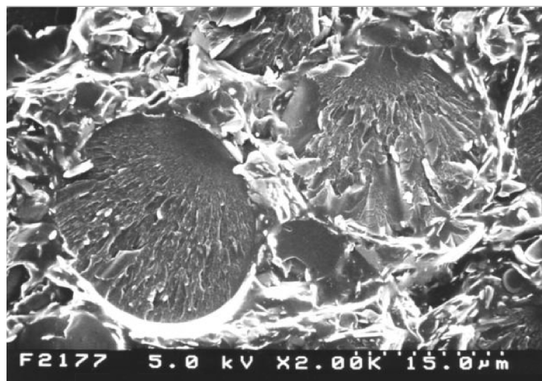


图 2-43　140℃热加工后 PEOx/苯乙烯聚合物共混物原料的微观结构

自由成型混合物能作为水溶性支撑结构，图 2-44 所示为挤压型 3D 打印技术制造的复杂 ABS 聚合物元件结构。这是熔融沉积成型工艺成功制造的第一批水溶性支撑结构材料。其中，混合物被第二个喷嘴挤压制造成直径 1.778mm 的细丝，而 ABS 细丝由 FDM1600modeler 生产而成（Artz、Lombardi 和 Popovich，2000；Lombardi，1998）。图 2-45 展示了从 3D 打印零件上洗去支撑材料的过程，该支撑材料可以加工成细丝和进给杆，所以其既能适应于



图 2-44　在熔融沉积生成型工艺中用水溶性材料做支撑材料制造复杂的结构

熔融沉积成型工艺，又能适用于自由挤出成型 3D 打印过程。



图 2-45　从一个 PEOx/苯乙烯聚合物共混物制成的熔融沉积成型组件中洗去支撑结构

2.8　当前面临的挑战及未来的发展趋势

3D 打印技术在纯聚合物和聚合物共混物方面有较好的发展，也经历了很多的改进，然而，其在组织工程领域的发展仍较缓慢。为了使 3D 打印工艺，特别是在复合材料的应用方面得到突破，还需要发展新材料、纤维材料和界面涂层材料、大多数聚合物和复合材料技术会涉及原料的加热和冷却过程，这就需要材料的热膨胀和收缩系数相匹配，或至少通过使用适当的界面涂层材料来减少这种性能上的差异。从某种意义上来说，需要融合 3D 打印技术和自动纤维铺放工艺以生产真正能够使用的零件，或者自动纤维铺放工艺需要被改进成真正的 3D 打印工艺。

尽管我们已经看到 3D 打印汽车和诸如 MarkForged 等公司的发展，但还需要在短切纤维复合材料领域有突破性的进展。也许它能和组织工程领域相融合，创造出新的材料、工艺和应用。

最重要的是提高 3D 打印技术的稳定性，以获得可靠性能的零件。相信这将是 3D 打印技术最大的挑战。

参考文献

[1] Agarwala, M. K., A. Bandyopadhyay, R. van Weeren, A. Safari, S. C. Danforth, N. A. Langrana, V. R. Jamalabad, and P. J. Whalen. 1996. FDC, rapid fabrication of structural components. *American Ceramic Society Bulletin* 75 (11): 60-66.

[2] Artz, G. J., J. L. Lombardi, and D. Popovich. 2000. Water soluble rapid prototyping support and mold material. US Patent No. 6, 070, 107. May 30.

[3] ASTM. 2012. F2792. 2012. Standard terminology for additive manufacturing technologies. ASTM International, West Conshohocken, PA.

[4] Bigg, D. M. 1982. Rheological analysis of highly loaded polymeric composites filled with nonagglomerating spherical filler particles. *Polymer Engineering & Science* 22 (8): 512-518.

[5] Bigg, D. M. 1983. Rheological behavior of highly filled polymer melts. *Polymer Engineering & Science* 23 (4): 206-210.

[6] Calvert, P. 1998. Freeforming of polymers. *Current Opinion in Solid State and Materials Science* 3 (6): 585-588.

[7] Calvert, P., and M. Cima. 1990. Theoretical models for binder burnout. *Journal of the American Ceramic Society* 73 (3): 575-579.

[8] Calvert, P., T. L. Lin, and H. Martin. 1997. Extrusion freeform fabrication of chopped-fbre reinforced composites. *High Performance Polymers* 9 (4): 449-456.

[9] Calvert, P., and L. Zengshe. 1998. Freeform fabrication of hydrogels. *Acta Materialia* 46 (7): 2565-2571.

[10] Chin, H. B., and C. Dae Han. 1980. Studies on droplet deformation and breakup. II. Breakup of a droplet in nonuniform shear fow. *Journal of Rheology* (1978-*present*) 24 (1): 1-37.

[11] Cima, M. J., J. S. Haggerty, E. M. Sachs, and P. A. Williams. 1993. Three-dimensional printing techniques. US Patent No. 5, 204, 055. April 30.

[12] Crump, S. S. 1992. Apparatus and method for creating three-dimensional objects. US Patent No. 5, 121, 329. June 9.

[13] Crump, S. S. 1994. Modeling apparatus for three-dimensional objects. US Patent No. 5, 340, 433. August 23.

[14] Dealy, J. M. 1982. *Rheometers for Modern Plastics*. New York: Van Nostrand Reinhold.

[15] Dealy, J. M. 1990. *K. F. Wissbrun. Melt Rheology and Its Role in Plastics Processing*. New York: Van Nostrand Reinhold.

[16] Dehoff, R. *Made in Chicago: World' s First 3D Printed Car*. Available at http: //wgntv.com/2014/09/13/made-in-chicago-worlds-first-3d-printed-electric-car/, accessed on Sep-

tember 15, 2014.

[17] Direct-Digital-Manufacturing. 2013. *3D Printing Series #4—Paramount Industries: A 3D Systems Company, an Additive Manufacturing Success Story*. Available at http: //www. dvirc. org/3dprinting-series-4-paramount-industries-a-3d-systems-company-an-additive-manufacturing-success-story-2/-sthash. Iqi JOTV. dpuf. accessed on August 13, 2013.

[18] Don, R. C., J. W. Gillespie Jr, and S. H. McKnight. 1997. Bonding techniques for high performance thermoplastic compositions. US Patent No. 5, 643, 390. July 1.

[19] Elmendorp, J. J. 1986. A study on polymer blending microrheology. *Polymer Engineering & Science*26 (6): 418-426.

[20] Evans, J. R. G., and M. J. Edirisinghe. 1991. Interfacial factors affecting the incidence of defects in ceramic mouldings. *Journal of Materials Science* 26 (8): 2081-2088.

[21] Farmer, B. L., R. A. Allen, O. Ghita, M. A. Beard, and K. E. Evans. 2012. Strategies to combine nanocom posite and additive layer manufacturing techniques to build materials and structures simultaneously, Paper read at *ECCM*15—15*th European Conference on Composite Materials*, June 24-28, Venice, Italy.

[22] Farmer, B. L., M. A. Beard, O. Ghita, R. Allen, and K. E. Evans. 2010. 2010. Assembly strategies for fully aligned and dispersed morphology controlled carbon nanotube reinforced composites grown in net-shape. Paper read at *2010 MRS Fall Meeting—Symposium Z—Hierarchical Materials and Composites—Combining Length Scales from Nano to Macro*, Boston, MA.

[23] Fayt, R., R. Jerome, and Ph. Teyssie. 1987. Characterization and control of interfaces in emulsifed incompatible polymer blends. *Polymer Engineering & Science* 27 (5): 328-334.

[24] Ferry, J. D. 1982. *Viscoelastic Properties of polymers*. New York: John Wiley & Sons Inc.

[25] General-Electric. 2014. *GE Reports*, *2014*, *This Electron Gun Builds Jet Engines*. Available at http: //www. gereports. com/post/94658699280lthis-electron-gun-builts-jet-engines, accessed on August17, 2014.

[26] Gibson, I., D. W. Rosen, and B. Stucker. 2010. *Additive Manufacturing Technologies*. New York: Springer.

[27] Gonczy, S. T., and J. G. Sikonia. 2005. Nextel™ 312/Silicon Oxycarbide Ceramic Composites. In *Handbook of Ceramic Composites*, Narottam P. Bansal, ed. New York: Springer.

[28] Goodridge, R. D., M. L. Shofner, R. J. M. Hague, M. McClelland, M. R. Schlea, R. B. Johnson, and C. J. Tuck. 2011. Processing of a Polyamide-12/carbon nanofibre composite by laser sintering. *Polymer Testing* 30 (1): 94-100.

[29] Griffth, M. L., and J. W. Halloran. 1996. Freeform fabrication of ceramics via stereolithography. *Journal of the American Ceramic Society* 79 (10): 2601-2608.

[30] Guo, N., and M. C. Leu. 2013. Additive manufacturing: technology, applications and re-

search needs. *Frontiers of Mechanical Engineering* 8 (3): 215-243.

[31] Han, C. D. 1981. *Multiphase Flow in Polymer Processing*. New York: Academic.

[32] Hao, L., M. M. Savalani, Y. Zhang, K. E. Tanner, and R. A. Harris. 2006. Effects of material morphology and processing conditions on the characteristics of hydroxyapatite and high-density polyethylene biocomposites by selective laser sintering. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part L: Journal of Materials Design and Applications* 220 (3): 125-137.

[33] Lombardi, J. L., G. J. Artz, D. Popovich, R. Vaidyanathan, and S. Boggavarapu. 1998. Issues associated with the development of a water soluble support material for use in extrusion freeforming & fused deposition modelling. Paper read at *9th Annual Solid Freeform Fabrication Symposium Proceedings*, Austin, TX.

[34] Jacobs, P. F. 1992. *Rapid Prototyping & Manufacturing: Fundamentals of Stereolithography*. Dearborn, MI: Society of Manufacturing Engineers.

[35] Jacobs, P. F. 1995. *Stereolithography and Other RP&M Technologies: From Rapid Prototyping to Rapid Tooling*. New York: Society of Manufacturing Engineers.

[36] Jang, B. Z., E. Ma, and C. Jeff Wang. 1999. Apparatus and process for producing fber reinforced composite objects. US Patent No. 5, 936, 861. August 10.

[37] Kamal, M. R., and A. Mutel. 1985. Rheological properties of suspensions in Newtonian and non-Newtonian fuids. *Journal of Polymer Engineering* 5 (4): 293-382.

[38] Klosterman, D. A., R. P. Chartoff, G. Graves, N. Osborne, and B. Priore. 1998. Interfacial characteristics of composites fabricated by laminated object manufacturing. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 29 (9): 1165-1174.

[39] Klosterman, D. A., R. P. Chartoff, N. R. Osborne, G. A. Graves, A. Lightman, G. Han, A. Bezeredi, and S. Rodrigues. 1999. Development of a curved layer LOM process for monolithic ceramics and ceramic matrix composites. *Rapid Prototyping Journal* 5 (2): 61-71.

[40] Kobayashi, S., M. Kaku, and T. Saegusa. 1988. Miscibility of poly (2-oxazolines) with commodity polymers. *Macromolecules* 21 (2): 334-338.

[41] Kovar, D., B. H. King, R. W. Trice, and J. W. Halloran. 1997. Fibrous monolithic ceramics. *Journal of the American Ceramic Society* 80 (10): 2471-2487.

[42] Kumar, S., and J. -P. Kruth. 2010. Composites by rapid prototyping technology. *Materials & Design* 31 (2): 850-856.

[43] MarkForged. 2014. World' s frst carbon fber 3D printer demonstrated, could change the face of additive manufacturing forever. Available at http: //www. extremetech. com/extreme/175518-worlds-first-carbon-fiber-3d-printer-demonstrated-could-change-the-face-of additive-manufacturing-forever, accessed on June 28, 2014.

[44] Meilunas, R. J. 2001. Laminated object manufacturing-based design ceramic matrix com-

posites.
[45] Final Report No. AFRL-ML-WP-TR-2001-4074, DARPA/Wright Patterson AFB, Bethpage, NY: Northrop Grumman Corporation.
[46] Meilunas, R. J., G. P. Dillon, and J. A. Nardiello. 2002. System for constructing a laminate. US Patent No. 6, 484, 776 B1. November 26.
[47] Middleman, S. 1968. *The Flow Behavior of High Density Polymers*. New York: John Wiley.
[48] Moore, J. A., and J. H. Kim. 1992. Blends of poly (enamino nitrile). *Macromolecules* 25 (5): 1427-1432.
[49] Nikzad, M., S. H. Masood, and I. Sbarski. 2011. Thermo-mechanical properties of a highly flled polymeric composites for fused deposition modeling. *Materials & Design* 32 (6): 3448-3456.
[50] Njuguna, J., K. Pielichowski, and S. Desai. 2008. Nanofller reinforced polymer nanocomposites. *Polymers for Advanced Technologies* 19 (8): 947-959.
[51] Paesano, A. 2014. Polymers for additive manufacturing: Present and future. *SAMPE Journal* 50 (5): 34-43.
[52] Peng, J., T. L. Lin, and P. Calvert. 1999. Orientation effects in freeformed short-fber composites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 30 (2): 133-138.
[53] Shofner, M. L., F. J. Rodríguez-Macías, R. Vaidyanathan, and E. V. Barrera. 2003. Single wall nanotube and vapor grown carbon fber reinforced polymers processed by extrusion freeform fabrication. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 34 (12): 1207-1217.
[54] Sperling, L. H. 1997. *Polymeric Multicomponent Materials: An Introduction*. New York: John Wiley.
[55] Stratasys. 2014. Properties for Ultem 9085. Available at http://www/stratasys. com/~/media/Main/Secure/Materialspecs MS/Fortus-Materials-Specs/Fortus-MS-ULTEM9085-01-13-web. ashx, accessed on August 17, 2014.
[56] Stuffe, K. L., P. J. Creegan, J. L. Lombardi, P. D. Calvert, J. A. O'Kelly, R. A. Hoffman, and G. C. Chambers. 2000. Method and apparatus for in-situ formation of three-dimensional solid objects by extrusion of polymeric materials. US Patent No. 6, 067, 480. May 23.
[57] Tsebrenko, M. V., A. V. Yudin, T. I. Ablazova, and G. V. Vinogradov. 1976. Mechanism of fbrillation in the fow of molten polymer mixtures. *Polymer* 17 (9): 831-834.
[58] UT-Austin. 2012. Selective laser sintering, Birth of an industry 2012. Available at http://www. me. utexas. edu/news/2012/0712-sls-history. php, accessed on August 24, 2014.
[59] Utracki, L. A. 1990. *Polymer Alloys and Blends: Thermodynamics and Rheology*. New York: Hanser Publisher.

[60] Vaidyanathan, R., K. Ranji, J. Walish, M. Fox, J. W. Gillespie Jr, S. Yarlagadda, M. R. Effnger, A. C.

[61] Mulligan, and M. J. Rigali. 2005. Continuous fber reinforced composites and methods, apparatuses, and compositions for making the same. US Patent No. 6, 899, 777 B2. May 31.

[62] Vaidyanathan, R., J. Walish, J. L. Lombardi, S. Kasichainula, P. Calvert, and K. C. Cooper. 2000. The extrusion freeforming of functional ceramic prototypes. *JOM* 52 (12): 34-37.

[63] Vanoene, H. 1972. Modes of dispersion of viscoelastic fuids in fow. *Journal of Colloid and Interface Science* 40 (3): 448-467.

[64] Vanoene, H., Ed. 1978. *Polymer Blends*. 2 vols. New York: Academic Press. pp. 295-349.

[65] Wu, S. 1987. Formation of dispersed phase in incompatible polymer blends: Interfacial and rheological effects. *Polymer Engineering & Science* 27 (5): 335-343.

[66] Yarlagadda, S. 2014. Automated Tow Placement of Composites. Delaware: Center for Composite Materials, University of Delaware.

[67] Z-Corporation. 2014. *Z Corporation 3D Printing Technology*. Available at http://www.zcorp/com/documents/108 __ 3D PrintingWhitePaperFINAL.pdf, accessed on August 15, 2014.

[68] Zhang, Y., J. Stringer, R. Grainger, P. J. Smith, and A. Hodzic. 2014. Improvements in carbon fibre reinforced composites by inkjet printing of thermoplastic polymer patterns. *Physica Status Solidi* (*RRL*) *-Rapid Research Letters* 8 (1): 56-60.

[69] Zhong, W., F. Li, Z. Zhang, L. Song, and Z. Li. 2001. Short fber reinforced composites for fused deposition modeling. *Materials Science and Engineering*: *A* 301 (2): 125-130.

第3章 金属的沉积法及固态3D打印技术

Vamsi Krishna Balla

3.1 引言

最初，利用CAD文件，采用以塑料为主的材料制造三维零件原型的技术被称作快速原型技术。但是，过去的几十年中，随着原型零件制造向直接制造、生产三维零件的模式转变，这项技术现在被称为3D打印技术。目前，3D打印的输出产品中，最终成品占比20%。根据《经济学人》杂志2011年度的预测，这一比率有望在2020年上升到50%。《经济学人》杂志2012年将这项技术发明称作“第三次工业革命”，想要完全展现其潜力需要巨大的资本和开发投入（Reeves 和 Hague，2013）。这些快捷的制造技术拥有独特的优势，其中包括可有效利用可用资源快速地生产组件，利用逆向工程来开发功能部件，轻质结构新材料的开发，以及对拥有移动部件的组合件及功能梯度材料的复杂集成。

目前，金属和合金的3D打印技术主要用于生产复杂且几何形状独特的零件，定制材料的开发与定制化，以及功能梯度材料的开发。这些技术主要应用于有相关需求的航天、国防、汽车和生物制药工业。虽然多种3D打印技术都已经可以用于制造金属零件，但本章我们只讨论沉积技术、固态3D打印和一些新的3D打印技术。这些技术可以按照其所用能源、成型形态（固态或者液态）和填充材料进行分类，如图3-1所示。

需要熔化填充材料的工艺包括：激光近净成型技术（开发于新墨西哥州阿尔伯克基的桑迪亚国家实验室，并由该地的Optomec公司推向市场）、直接金属沉积（Direct Metal Deposition，DMD。开发于密歇根大学，由密歇根州普利茅斯的Precision Optical Manufacturing公司推向市场）、激光添加材料制造（Laser Augmented Manufacturing，LAM。开发于明尼苏达州伊登普雷利的Aeromet公司）、光直接制造（Directed Light Fabrication，DLF）和电子束自由

成型制造（Electron Beam Freeform Fabricatiion，EBF[3]。开发于美国国家航空航天局兰利研究中心）。这些技术利用激光或者电子束作为能源，在沉积过程中熔化金属。其他的熔化工艺利用电弧作为能源，如等离子熔积与铣削复合成型（Hybrid Plasma Deposition and Milling，HPDM）和定型金属沉积（Shape Metal Deposition，SMD。开发于斯坦福大学和卡内基梅隆大学），并利用了金属丝作为填充材料。表 3-1 对这些能源的特性进行了比较。固态沉积工艺包括超声波固结（Ultrasonic Consolidation，UC。开发于密歇根州安阿伯市的 Solidica 公司）、电化学制造（Electrochemical Fabrication，EFAB。开发于南加州大学，由加利福尼亚州凡奈斯的 Microfabrica 公司推向市场）以及新兴的摩擦自由制造（Friction Freeform Fabrication，FFF。开发于印度马德拉斯的印度理工学院）。超声波固结和摩擦自由制造技术在过程中除了需要利用摩擦产生热和塑性变形外，还需要通过机械加工控制外形，因此它们也被归类为混合技术。电化学制造技术是基于电子沉积，主要被用于制造微米级的设备。

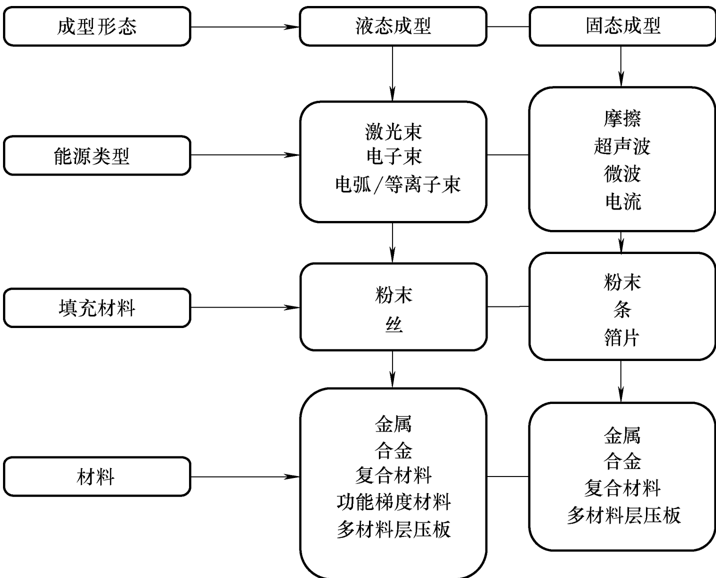


图 3-1 金属 3D 打印工艺的分类

表 3-1 用于熔融 3D 打印工艺的能源

特点	激光	电子束	电弧
环境	惰性气体	真空	惰性气体
能量密度/(W/mm²)	10^6	10^8	非常高
能效(%)	低(2~5)	中(15~20)	高(>80)
材料采用(%)	粉末 10~15 丝约 100	约 100	约 100

（续）

特点	激光	电子束	电弧
沉积速度	中	中	高
装置尺寸及花费	笨重且昂贵	笨重且昂贵	紧凑且经济
沉积质量	好	非常好	非常好
形状质量	接近最终形状	需要机械加工	需要机械加工

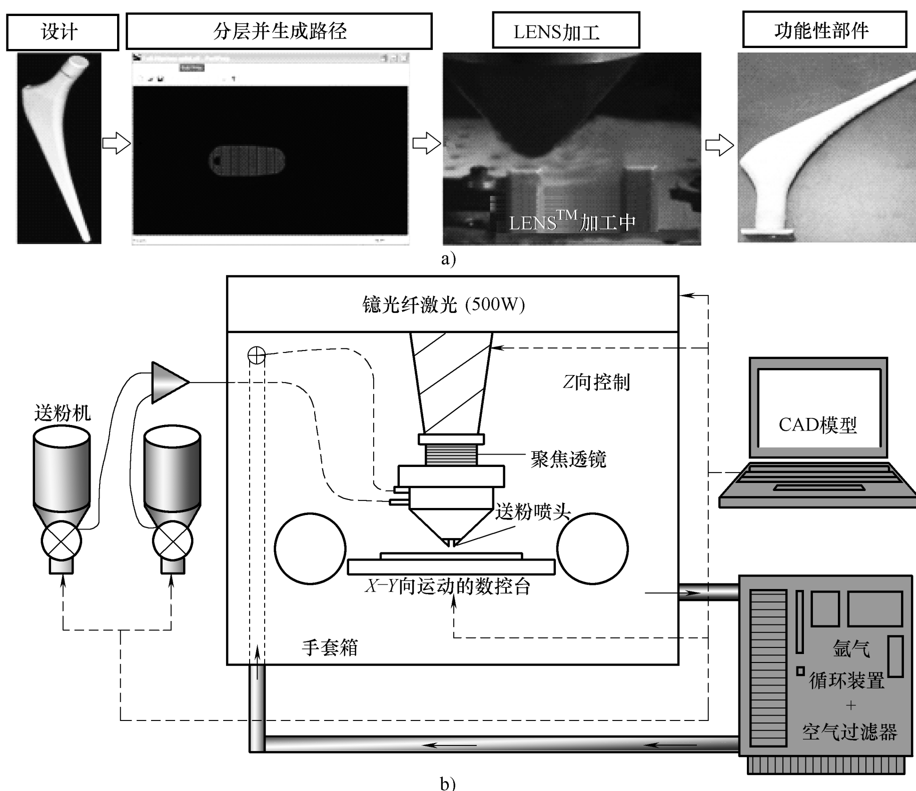
数据来源：Karunakaran，K. P. et al.，*Rapid Prototyping J.*，18. 264-280，2012。

3.2　技术现状

3.2.1　粉末沉积技术

最常用的粉末沉积 3D 打印技术是利用激光作为热源，目前还没有任何有关其他热源的报道。这个工艺中，金属粉末由惰性气体，如氩气，带入熔池。电子束由于需要高真空环境，因此不适用于此项工艺。粉末沉积技术包含激光近净成型、直接金属沉积、激光添加材料成型和激光直接制造四种工艺，它们都使用了高能激光作为热源，并以金属粉末作为填充材料。但是，激光近净成型和激光直接制造沉积过程后需要在可控环境的工作箱中进行；直接金属沉积使用惰性气体保护，以防止在非惰性环境下操作时沉积物被氧化。所有这些技术都预先在基体上形成一个小的液态金属熔池，并由惰性气体带入预定量的粉末。粉末在金属熔池中融化，同时固定在数控设备上的基板沿预设的线路移动产生一道凝固的金属。当沉积线路重合时，一道道的金属进行搭接沉积，则一个完整的沉积层就完成了，这时沉积头和金属粉末喷嘴会向上移动一个小的距离（称为层高）并开始下个沉积层的工作。这个过程一直重复就会得到与 3D CAD 模型接近的金属零件。沉积路线，相邻的金属轨道间的间距以及层高通常使用根据不同的加工过程定制的软件生成。图 3-2 所示为一个典型激光近净成型系统的组成及制造过程。

最新的激光金属粉末沉积（Laser Metal Powder Deposition，LMPD）系统包括多个填粉机、多向沉积，以及闭环成型控制系统。这些组件保证了近净成型中的低表面粗糙度、高尺寸精度、微观组织统一度以及成分和（或）结构的梯度。这些技术同时也被用于修复、再制造、改性、熔覆以及航天或工程零件的表面硬化。然而，激光沉积技术由于其独特的性能，被更高效地用于生产、设计新型材料，如成分梯度材料、结构梯度材料、多孔结构，以及具有特定的机械、物理和化学性能的定制植入物（Mazumder，2000；Mazumder 等，2000；Shin 等，2003）。



a)

b)

图 3-2 典型激光近净成型系统的组成及制造过程

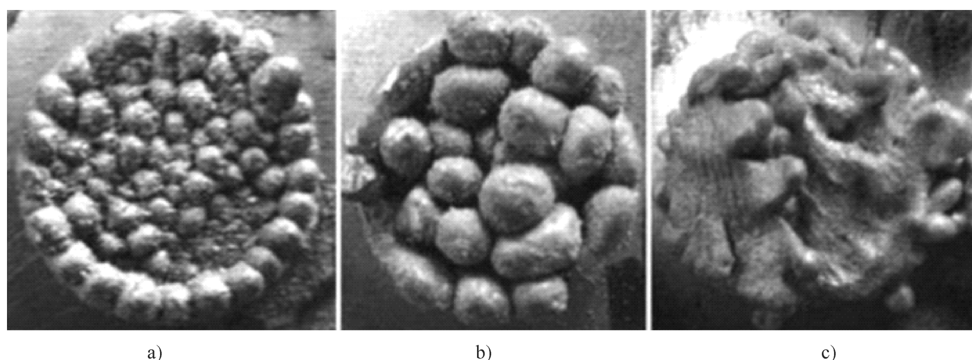
a）涉及激光金属粉末沉积的典型制造过程 b）激光近净成型的系统组成

（数据来源：Das, M. et al. , *Transac. Indian Ceram. Soc.* , 72, 169-174, 2013）

激光金属粉末沉积的沉积物稳定性和质量取决于成型过程中的物理现象，如金属对激光的吸光率、表面张力和熔体的黏度。金属粉末对激光的吸光率对加热和熔化金属粉末至关重要——吸光率过低需要更高的热输入或可能由于部分熔化而导致有孔洞的沉积；而过高的吸光率会引起沉积过程中的金属蒸发。例如，近净成型大型的氧化铝陶瓷零件已经使用 175W 的激光成功制造（Balla、Bose 和 Bandyopadhyay，2008）；二氧化硅基的月球土壤零件可以使用 50 W 的激光来制得（Ballaet 等，2012b）。然而，对于完全致密金属零件的制造，则需要更高功率的激光。造成这些区别的原因主要是，相对于高导电性的金属而言，陶瓷材料对激光的吸收率更高。激光加工的优化处理也取决于材料中组元对激光的吸收能力。España、Balla 和 Bandyopadhyay（2011）在使用激光近净成型加工 Al-12Si 合金时发现，Al 和 Si 对于激光吸收率的极大差异使得

制造完好而稳定的沉积物极其困难。

由于激光金属粉末沉积加工过程依赖于金属的熔化，因此熔融金属的表面张力以及熔融金属和基底或是前层沉淀之间的润湿性对于加工过程的稳定性十分重要。Das（2013）的研究表明，粉末中氧化层的形成会导致沉积物中的缺陷，如球化，因此应当使用高纯度的惰性气体来控制加工过程中的保护环境。此外，液态金属的黏度应当处于最佳状态以实现新沉淀物在基体或前层金属上的扩散。对于大部分的金属和合金，一般认为，沉积过程中使用较高的总能量输入（受激光功率、扫描速率以及填粉速率的共同影响）会降低熔体黏性并促进扩散。然而，在多材料沉积中，由于金属间化合物的形成，黏度可能会随着能量输入的提高而提高。熔体黏度的另一个重要影响是激光金属粉末沉积成型中的球化效应。低热输入条件下非常高的熔体黏度会产生剧烈的球化效应（见图 3-3），而在高热输入条件下，非常低的熔体黏度会导致熔体扩散（España、Balla 和 Bandyopadhyay，2011）。通过工艺参数优化来控制熔池温度从而控制熔体黏度对于沉积如金属基复合材料等新材料非常关键，这些材料中的构成元素和化合物具有不同的激光吸收能力。



a)　　b)　　c)

图 3-3　通过激光沉积的 Al-12Si 合金

a）低热输入下形成的多孔沉积　b）由于较高的熔体黏度形成的剧烈球化

c）在较高的热输入下由于熔体黏度较低而形成的熔融扩散

（转载许可：España，F. A. et al.，*Philos. Mag.*，91，574-588，2011）

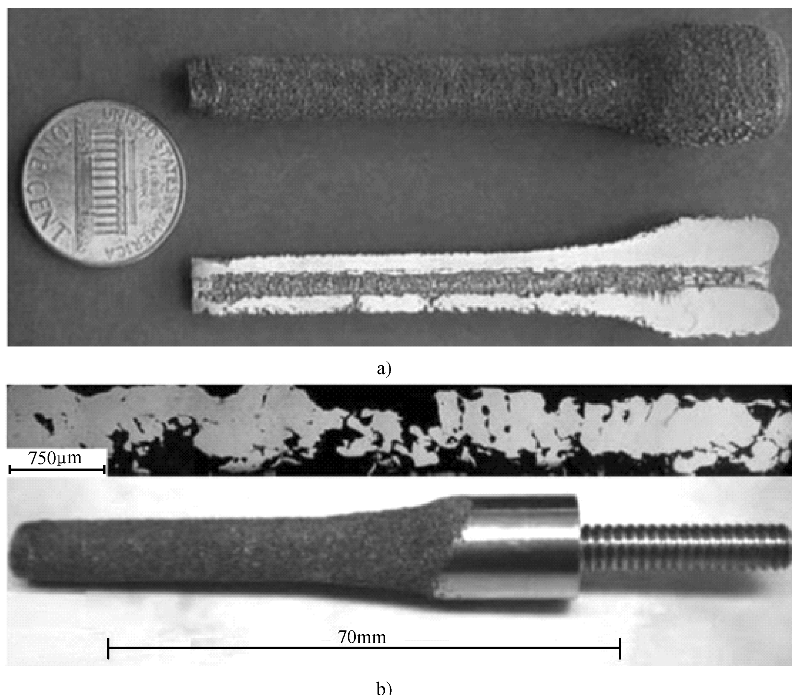
一般情况下，激光金属粉末沉积（LMPD）工艺生产的零件的表面粗糙度要好于基于粉床工艺制造的零件。目前的研究显示，表面粗糙度受层厚、激光功率、沉积速率和送粉速率的影响。Gharbi 等人（2013）的研究表明，在使用直接金属沉积（DMD）加工 Ti6Al4V 合金零件时，同时采用较深的熔池和较薄的层厚会降低零件的表面粗糙度。表面粗糙度也可以通过降低沉积速率，

尤其是壁沉积和轮廓沉积的速率（Mazumder 等，2000）降低。然而，Kong 等人（2007）的研究表明，使用较细的粉末生产的 Inconel 620 合金零件相较于使用颗粒度较大的粉末生产的零件具有更低的表面粗糙度。此外，在直接金属沉积（DMD）工艺中，改变粉末进入熔池的位置也可以降低表面粗糙度（Zhu 等，2012）。近期的研究还表明，使用脉冲激光代替连续激光有助于降低表面粗糙度（Pinkerton 和 Li，2003）。使用直接金属沉积（DMD）脉冲模式制造的镍基超合金平均表面粗糙度为 2μm（Xue、Li 和 Wang，2011）。脉冲模式下，熔池中温度梯度的降低和马兰戈尼对流被认为是形成更加光滑的沉积物的原因（Gharbi 等，2014）。

填粉速率、激光功率和沉积速率会影响熔池尺寸、温度梯度和冷却速率。因此，为了得到稳定的沉积过程，连续且精准的控制这些参数十分必要（Hofmeister 等，1995）。因此，开发了针对熔池的实时热成像和闭环反馈控制系统。激光金属粉末沉积的冷却速率大约在 10^3 和 10^8 K/s 之间变化（Das 等，2010；Hofmeister 等，2001；Zheng 等，2008），并且可以通过工艺参数来控制它从而得到特定的微观组织和性能。这种控制冷却速率的一个关键应用领域是加工金属玻璃。Balla 和 Bandyopadhyay（2010）在生产铁基大块玻璃时，利用激光连续扫描之间的短时间延迟来保持较低的沉积前温度，从而实现较高的冷却速率，使形成的合金成分是不损失原材料粉末的非晶结构。激光金属粉末沉积技术可以通过使用既有的非晶金属粉末来创建非晶零件。但是，由于每层沉积物在新的沉积物形成时都会经历很多再热循环，这导致了沉积物中复杂的凝固和变化的组织结构（Balla 和 Bandyopadhyay，2010）。另外，较快的冷却速度也会增加残余应力，从而导致零件中的翘曲、裂纹和力学性能的退化。激光金属粉末沉积中较快的冷却速率会产生有利的影响，如细化的晶粒和析出物，避免成分偏析等。这个工艺另一个固有的特性是热流的影响会产生定向的凝固，这会导致某些性能各向异性。在层数较多的沉积过程中的热积累会造成首层和末层的组织结构存在较大差异（Hofmeister 等，2001；Wu，2007）。关于激光 3D 打印更详细的文献归纳详见 Gu 等人（2012）。

使用激光金属粉末沉积开发成分逐渐变化的材料被认为是把这些变化合并到具有特定性能的净成型零件的最好方法（Banerjee、Collins 和 Fraser，2002；Banerjee 等，2003；Collins 等，2003；Oruganti 和 Ghosh，2003；Schwendner 等，2001）。在生物医药等领域应用的成分分级涂料已经被成功地使用激光近净成型技术制造出来（Balla 等，2007、2009a；Bandyopadhyay 等，2007；Dittrick 等，2011；Krishna 等，2008a）。Balla 等，（2009b）利用激光辅助氧化在激光近净成型的手套箱中控制氧气浓度在锆金属上创建了 ZrO_2 薄层。这些薄膜表现出了较好的耐磨性和生物相容性。类似地，在一侧形成碟状多孔结构

的钛，同时在另一侧形成成分分级的 TiO_2 的可能性也被成功地证明了（Balla 等，2009a）。Bandyopadhyay 等人（2009）、Das 等人（2013）、DeVasConCellos 等人（2012）以及 España 等人（2010）还利用激光近净成型工艺的独特性制造了新颖的异结构件。图 3-4 所示为利用激光近净成型制造的定制植入物，这些移植物内部具有合适的空洞度以适于骨生长，而外部结构致密可以承受载荷。Espanña 等人（2010）还报告了另外一种利用激光近净成型一步制造两个分离零件的可能性。例如，一个表层质密内核多孔的零件在传统制造方法中需要进行组装，而且明确的接触界面就成了潜在的失效源。但如果利用单步 3D 打印技术（见图 3-5）来制造这种零件的话，不仅可以避免失效，还能省去为组装过程而进行界面表面机械加工的冗长时间。



a)

b)

图 3-4　利用激光近净成型制造的定制植入物

a）使用激光近净成型加工的定制植入物，下方的截面图所示为内部多孔区域　b）组装完成的植入物

（转载许可：DeVasConCellos，P. et al.，*Vet. Comp. Orthop. Traumatol.*，25286-296，2012）

利用激光金属粉末沉积工艺制造多孔结构也被进行了深入的研究（Balla 等，2010b；Bandyopadhyay 等，2010；Krishna、Bose 和 Bandyopadhyay，2007、2009；Krishna 等，2008b；Xue 等，2007）。Krishna、Bose 和 Bandyopadhyay（2007）提出了设计特定孔特性和分布的多孔结构的新颖概念（见图 3-6）。已

经有研究证明，通过使用特定的参数组合来控制金属粉末的熔化程度，可以定制沉积层中的多孔特性（见图 3-6a）。利用 3D 打印的灵活性，可以通过改变层厚和金属路径间距来制造特定孔洞特性（孔洞尺寸、形状和分布）的多孔结构（见图 3-6b）。结合以上两种方法，可以制造互相联系的三维多孔结构（见图 3-6c）。对使用激光近净成型制造的定制孔洞特性和非定制孔洞特性的多孔钛样本进行力学性质和形变行为进行测试（Balla、Bose 和 Bandyopadhyay，2010c）后发现，在相当的孔洞数量和大小条件下，多孔样本的 0.2%屈服强度由随机孔洞样本的 220 MPa 上升到了定制孔洞特性样本的 485MPa。这一现象表明，多孔金属力学强度的下降可以通过定制孔洞特性来弥补。Balla 等人（2011）发现，粉末冶金过程中产生的多孔金属脆性在激光加工多孔金属中不存在，这主要是因为这两种加工方法中粒子结合的差异。Bernard 等人（2011）的研究显示 10%的孔洞率会使 NiTi 合金的旋转弯曲疲劳强度降低 54%，然而，利用激光近净成型加工的多孔 NiTi 合金样本（孔洞率高达 20%）可以在压缩疲劳试验中保持在 1.4 倍屈服强度下不失效（Bernard 等，2012）。除此之外，一些生物相容性涂层和复合涂层（Balla、Bose 和 Bandyopadhyay，2010d；Balla 等，2010a、2012a、2013；Bhat 等，2011；Das 等，2011、2012；Roy 等，2008、2012），以及大块陶瓷（Balla、Bose 和 Bandyopadhyay，2008；Balla 等，2012b；Bernard 等，2010）也可以使用激光近净成型加工制造。

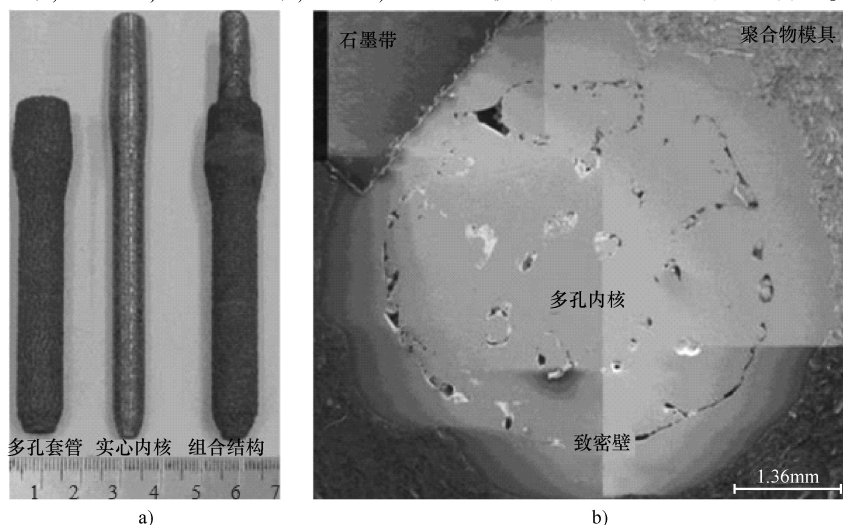


图 3-5　使用 LENS 加工的零件和材料

a）左：多孔套管；中：实心内核；右：单步生产的组合结构

b）实心外套多孔内核的 CoCrMo 合金

（转载许可：España，F. A. et al.，*Mater. Sci. Eng.* C，30，50-57，2010）

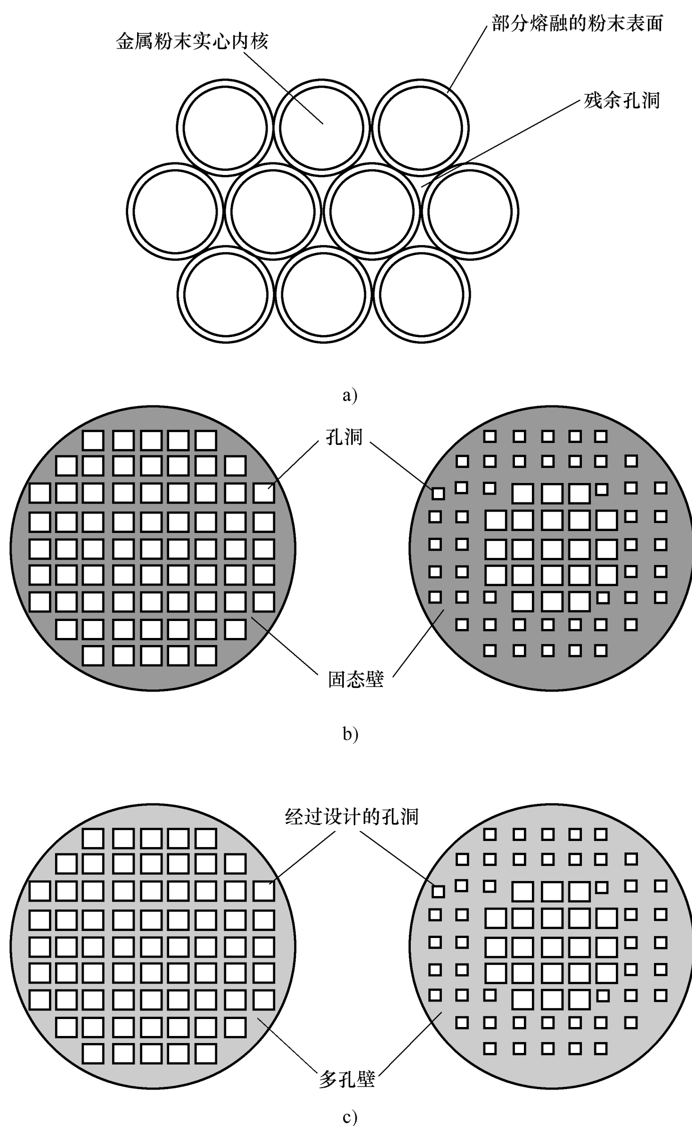


图 3-6　创建具有定制孔洞特性（孔洞尺寸、形状和分布）的功能性植入物的方法

a）部分熔融金属粉末形成孔洞结构　b）经过设计孔洞性质的多孔结构　c）综合两种方法的结构

（转载许可：Krishna，B. V. et al.，*Acta Biomater.*，3，997-1006，2007）

3.2.2 熔丝沉积技术

金属粉末沉积3D打印技术是目前应用和研究最广的技术。这些技术在制造复杂的小型零件中体现了良好的适应性。但是，粉末沉积技术存在沉积速率低、产出低、表面粗糙度高及残留气孔等问题。例如，粉末3D打印的沉积效率取决于熔池面积，并且粉末的回收、污染和储存也带来了很多问题（Kukreja 等，2012）。因此，使用这些技术制造大面积结构的经济成本十分高昂。这些问题中绝大部分都可以通过变换填充材料来消除，其中一个解决办法就是使用丝状填充材料。

熔丝沉积3D打印技术在制造尺寸精度要求较高的大型零件方面很有前途（Heralić，2012；Nurminen，2008）。图3-7所示为熔丝沉积3D打印加工金属零件的过程。加工开始时，先使用合适的能源在基体上加工一个尺寸较小的熔池；接着，焊丝以可控的速率送入熔池，并被能量源熔融；在基体上沿着需要的路径移动送丝机和能源以形成金属焊道。经过多道焊道重叠沉积，完成一个沉积层，然后重复之前的过程直至零件的三维尺寸完成。通常情况下，沉积过程会在受控的气氛下进行。成型后的零件可能会因为最终的要求而进行后处理，如打磨和机械加工。

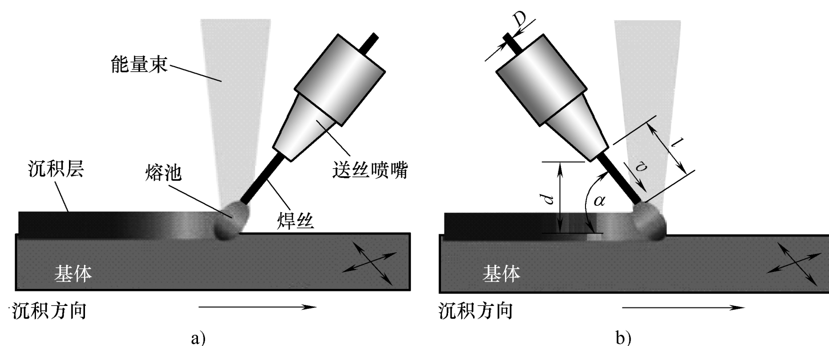


图3-7 熔丝沉积3D打印示意图

a）前送丝示意及设备组成 b）后送丝示意及重要的几何参数

D—焊丝直径 d—送丝间距（d太小会导致粘连，d太大会导致熔滴）

α—送丝角度 v—送丝速度 l—焊丝伸出长度

注：焊丝尖端的位置可以在熔池的前端、中间或尾端。

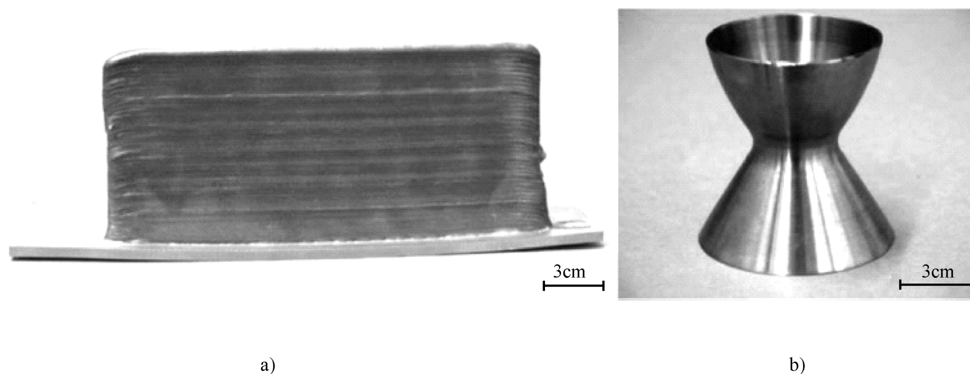
相对于填粉，送丝对于金属3D打印有诸多好处。最显著的是较高的送丝速率，如电子束自由成型制造的送丝速率可以达到1500cm³/h（Seufzer 和 Taminger，2007；Taminger 和 Hafley，2003）。因此，激光熔丝沉积技术提供了

较高的沉积速率（Nurminen，2008；Syed 和 Li，2005；Syed、Pinkerton 和 Li，2005）。Martina 等人（2012）在研究中发现使用等离子熔丝沉积加工 Ti6Al4V 时的沉积速率达到了 1.8kg/h。即使在不考虑能源种类的情况下，熔丝沉积也会形成更低的表面粗糙度和更好的材料质量（Ader 等，2003），同时提高材料的利用率（Nurminen，2008；Syed 和 Li，2005；Syed、Pinkerton 和 Li，2005）。其他的优势还包括低廉的熔丝准备成本（Kim 和 Peng，2000），由于 100%的熔丝利用率，因此不需要清洁环境，以及把对人体的危害最小化。然而，熔丝沉积对于一些特定参数极其敏感，在加工过程中应当小心控制这些参数。因此，工艺优化控制对于稳定的沉积过程至关重要。这些重要的参数包括能量源的种类、热输入、送丝速度和送丝的位置，以及焊丝尖端在熔池中的位置和横向速度（见图 3-7）。熔丝沉积 3D 打印所使用的主要能源有激光、电子束和电弧。其中，针对激光熔丝沉积和电子束熔丝沉积相对较多。尽管电弧电源的精准度不及激光和电子束，但是最近已经成功运用由微米级的熔丝和微米级氩弧焊系统组成的小型的沉积工艺制造出带有毫米级零件的 3D 近净成型零件（Horii、Kirihara 和 Miyamoto，2009）。现在也有人在研究把送粉和熔丝相结合的方法（Syed、Pinkerton 和 Li，2006；Syed 等，2007a、2007b；Wang、Mei 和 Wu，2006；Wang 等，2007）。

1. 激光熔丝沉积

激光熔丝沉积广泛应用于制造 Ti 和 Ti6Al4V 合金，有足够多的研究对其组织结构和力学性能进行了评估（Abioye、Folkes 和 Clare，2013；Baufeld、Brandl 和 Biest，2011；Brandl、Schoberth 和 Leyens，2012；Brandl 等，2010、2011a、2011b、2011c；Cao 等，2008；Hussein 等，2008；Kim 和 Peng，2000；Medrano 等，2009；Mok 等，2008a、2008b；Miranda 等，2008）。Brandl 等人（2011a）详细分析了使用激光熔丝沉积制造的单道 Ti6Al4V 合金的组织结构。结果显示，激光熔丝沉积中的激光功率和沉积速率对于组织的影响与其在粉末激光沉积中的影响相似。组织的特征，如 β 晶粒的尺寸，随着激光功率的提升而增加，随着沉积速率的提高而减小，同时，提高送丝的参数（沉积速率/送丝速率）也会使晶粒尺寸增加（Brandl 等，2011a）。Brandl 等人（2011b）还研究了这些组织特征对硬度的影响。他们测量了硬度和焊道尺寸，并试图把它们与沉积的受热过程相关联。焊道的尺寸与受热过程有较好的实时匹配，但是硬度并没有体现出很好的相关性。而且还生成了跨越焊层的大型柱状晶（Brandl、Schoberth 和 Leyens，2012）。沉积后的热处理对于硬度的影响比沉积工艺参数的影响更大。依据采用的不同加工和沉积后热处理参数，沉积加工后的 Ti6Al4V 拉伸屈服强度在 679～884MPa 之间，伸长率在 5%～12%之间

（Brandl 等，2011c）。很重要的一点是，熔丝沉积加工后的 Ti6Al4V 的掺杂低于航空航天材料规范（AMS 4911L）的要求，同时力学性能也符合 AMS 4928 的相关要求（Brandl 等，2011c）。Brandl 等人（2011b）的研究中沉积加工的样例如图 3-8 所示。



a)　　　　b)

图 3-8　熔丝沉积加工的样例

a）采用 Ti6Al4V 熔丝沉积加工的薄壁沉淀物原型　b）机械加工后的推进器

（来源：Brandl et al. 2011b.）

最近，熔丝激光沉积开始用于加工镍基超合金 Inconel 625，并且工艺参数优化后已经可以制造优质的焊道（Abioye、Folkes 和 Clare，2013）。在优化工艺参数中，热输入和单位长度焊道的沉积体积被认为是关键参数。如图 3-9 所示，当沉积体积很低时，会发生熔丝熔滴的现象；当沉积体积过高时，熔丝和基体会发生粘连（见图 3-9c）。想要实现平滑且尺寸稳定的焊道沉积（见图 3-9b），就必须选用合适的参数使得熔丝能够在沉积过程中稳定过渡（Abioye、Folkes 和 Clare，2013）。熔丝尖端和基体的距离（图 3-7 中的尺寸 d）也有相似的影响（Heralić，2012）。较高的送丝速率和沉积速度，以及较低的激光功率导致熔池中的稀释率比较低（Abioye、Folkes 和 Clare，2013）。送丝位置（见图 3-7 中的前端送丝或后端送丝）、送丝角度（见图 3-7 中的 α）和熔丝尖端在熔池中的位置（前端、中部或尾端）也对沉积物的总体质量，如孔洞，表面粗糙度和尺寸控制有较大的影响（Syed 和 Li，2005）。送丝角度对焊道表面粗糙度的影响取决于送丝位置——较大的角度在前送丝中使焊道更粗糙，在后送丝中使焊道更光滑。为了使沉积过程更稳定，熔丝尖端在熔池中的位置应当尽量避免凝固的起始点。无论是前送丝或是后送丝，只要配合合适的工艺参数，都可以得到优质的沉积（Syed 和 Li，2005）。

综上所述，可以清楚地看出，许多工艺参数都会影响熔丝沉积加工，维持



图 3-9　Inconel 615 激光熔丝沉积的沉积焊道

a）熔丝熔滴　b）平滑且尺寸稳定的熔丝沉积　c）熔丝与基体粘连

（转载自：Abioye, T. E. et al. , *J. Mater. Process. Technol.* , 213, 2145-2151, 2013, Open-access）

和控制沉积过程的稳定对于工件质量至关重要。因此，多位研究者对熔丝沉积过程采取了连续的监视和控制措施（Hagqvist 等，2014；Heralic、Christiansson 和 Lennartson，2012；Heralic 等，2008、2010；Liu 等，2014）。Hagqvist 等人（2014）提出了通过控制熔丝和熔池间的电阻来控制激光熔丝沉积。他们证明了这项措施可以通过自动调节焊丝伸出长度（图 3-7 中的 d）来有效控制焊丝的熔滴和粘连。熔丝沉积的实时电阻测量控制的结果如图 3-10 所示。也可用三维扫描系统来控制焊丝伸出长度以实现平滑沉积（Heralic、Christiansson 和 Lennartson，2012）。基于 3D 扫描的结果来调节送丝速率，从而弥补沉积物高度的差异。

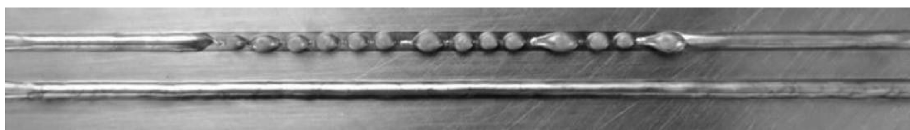


图 3-10　没有实时控制的熔丝熔滴（上）和利用实时电阻测量控制系统加工的平滑沉积（下）

（转载许可：Hagqvist, P. et al. , *Opt. Laser. Eng.* , 54, 62-67, 2014）

2. 电子束自由成型制造

电子束自由成型制造是由美国 NASA Langley 研究中心开发的，能够被用来利用多种金属和合金生产复杂工件。电子束自由成型制造和激光熔丝沉积加工十分类似，只是需要在真空环境下［大约在 1.33×10^{-2}Pa（1×10^{-4}Torr）~ 1.33×10^{-3}Pa（1×10^{-5}Torr）之间］使用电子束作为热源作业。研究表明（Stecker 等，

2006)，电子束自由成型制造相较于激光熔丝沉积的优势有很多，如高能效（≥90%）和高耦合效率。因此，这个加工工艺非常适合用于对激光有较高反射率的金属，如铝和铜，并且对于实现需要的表面粗糙度和组织尺寸有较高的灵活性。电子束自由成型制造采用的高真空环境保证了沉积过程中的清洁，但同时沉积过程中熔池中的元素损失也不可避免。通常情况下，小直径的熔丝可以用于小尺寸的复杂零件，而对于高沉积速率的结构则倾向于使用大直径的熔丝。新近开发的工艺中，对于成分梯度零件，可以使用双丝系统进行沉积加工。此外，电子束自由成型制造工艺也可以在太空中制造零件（Taminger，2009）。电子束自由成型制造生产的零件也具有极低的表面粗糙度，如图 3-11 所示。



图 3-11　典型的电子束自由成型制造的工件

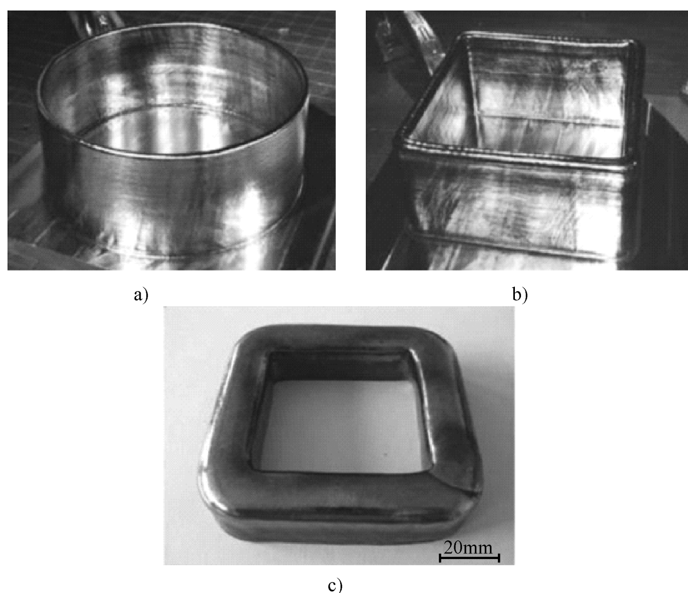
注：注意宏观结构上可以看出柱状晶沿着工件的轴向生长，这说明电子束自由成型可以生产光滑的工件。（数据来源：Taminger，K.，*Adv. Mater. Process.*，11/12，45，2009，Open-access）

除了图 3-7 中激光熔丝沉积工艺的参数外，电子束自由成型制造过程的控制参数还有电子束功率和电子束模式。这些参数对沉积质量、残余应力、最终化学成分等有极大的影响。Matz 和 Eagar（2002）对电子束自由成型制造近净成型制造的合金 718 进行了检测。研究发现，由于沉积过程中冷却速率很高，使用电子束自由成型制造可以有效减小球状碳化物析出的尺寸。同样的，电子束自由成型制造加工的不锈钢 347 中有害的铬的碳化物数量被有效抑制，使得其拉伸性能相当于锻造工件的拉伸性能（Wanjara、Brochu 和 Jahaz，2007）。有数项研究分析了关于电子束自由成型制造工艺参数对铝合金组织和力学性能的影响（Taminger 和 Hafley，2002、2003；Taminger、Hafley 和 Domack，2006），研究着重于过程的优化和控制。还有一些问题需要额外注意，如沉积过程中特定元素的损失（例如 Ti6Al4V 中的 Al）、可重复性的改进、残余应力与变形、梯度化沉积和定制组织结构。

3. 电弧熔丝沉积

电弧熔丝沉积也被称作定型金属沉积，是使用惰性气体保护焊技术来生产质密零件（Akula 和 Karunakaran，2006）。这项工艺最初由 Rolls-Royce 公司开

发。这项工艺通常由商用焊接机器人操控，可以得到与高能束流工艺相当的尺寸精度和表面粗糙度。与其他高能束流工艺相比，电弧熔丝沉积的优势在于相对较高的沉积速率、廉价的高能量密度和应用脉冲电弧提供额外微观结构控制。目前，大部分能够焊接的金属合金都可用于定型金属沉积加工，如钛合金（Baufeld 和 Van der Biest，2009；Baufeld、Van der Biest 和 Gault，2009、2010；Katou 等，2007）、钢（Skiba、Baufeld 和 Van der Biest，2009、2011）和镍基合金（Clark、Bache 和 Whittaker，2008）。目前该技术的一个主要挑战是仰焊位置的沉积，其原因是没有找到有效的方法来支持液态金属熔池。然而，最近在液态金属熔池的电磁约束方面的发现使得倾斜角度可以增加到 10°（Bai、Zhang 和 Wang，2013）。图 3-12 所示为典型的定型金属沉积制造的 Ti6Al4V 合金产品。



a)　　b)　　c)

图 3-12　定型金属沉积制造的管状零件

a)、b）薄壁零件　c）厚壁（20mm）零件

（转载许可：Baufeld, B. et al.，*Mater. Design*，31，S106-S111，2010）

Clark、Bache 和 Whittaker（2008）在原有多道沉积的基础上使用定型金属沉积工艺生产了合金 718 燃烧外壳。但是，他们无法控制凝固过程中 718 合金中的 laves 相和 δ 相的生成。使用定型金属沉积制造的 Ti6Al4V 合金样本的拉伸强度可以达到 929~1014MPa，与铸造材料的性能相当（Baufeld、Van der Biest 和 Gault，2010）。为解决定型金属沉积工艺件的精度问题，Horii、

Kirihara 和 Miyamoto（2009）以及 Jhavar、Jain 和 Paul（2014）开发了基于微米电弧的沉积工艺。Horii、Kirihara 和 Miyamoto（2009）利用微米级钨极惰性气体保护焊（Tungsten Inert Gas，TIG）焊近净制造出了毫米级零件。据报道，最近已经开发出基于微型等离子弧过渡的、用于修复模具的节能而又经济的工具钢沉积技术（Jhavar、Jain 和 Paul，2014）。这项工艺可以实现制造大约 2mm 宽的沉积壁，其能效高达 87%，沉积速率可以达到 42g/h。沉积所得到的产品不存在缺陷，且具有稳定的冶金和物理性能。用激光和等离子束制造的 Ti6Al4V 合金性能相当（Brandl 等，2010）。在 Baufeld、Brandl 和 Biest（2011）的研究中将激光沉积与等离子束沉积的产品进行性能对比也得到了相似的结论。其他的一些研究包括使用熔丝电弧 3D 打印工艺来生产 Ti6Al4V 合金（Wang 等，2013），以及利用电弧来固结不锈钢粉末（Rangesh 和 O'Neil，2011）。

3.2.3 固态 3D 打印工艺

固态 3D 打印技术用于激光近净成型、直接金属沉积和定型金属沉积等熔化沉积技术难以加工的金属材料的复杂三维结构成型。此外，固态成型技术可以加工冶金不相容的金属，并生产层压材料或是嵌入结构。超声波固结由美国 Solidica 公司于 2000 年发明，是目前唯一商业化的基于超声波金属焊接的固态 3D 打印技术。超声波固结是一种混合 3D 打印技术。商业超声波固结设备通常包含超声探头（即超声波发生器）、薄金属箔传送系统和数控铣削加工中心。像其他 3D 打印工艺一样，超声波固结也可以使用用户定制的软件来控制成型条件。但是，沉积层的厚度取决于可用的金属箔的厚度。图 3-13 所示为超声波固结的加工过程和结合机理。

首先，送入金属箔（通常厚度为 100~150μm），金属箔会被通过超声波发生器施加的竖直载荷压在基板上。超声波发生器在竖直载荷下以 20kHz 的频率横向振动，并沿着零件的长度方向运动以形成金属箔和基体的冶金结合。金属箔带紧密排列沉积后形成金属层，并使用数控铣削实现最终的形状或轮廓。之后，使用压缩空气清洁金属层表面的机械加工残渣，即可开始下一个金属层的沉积作业。通常情况下，每完成数个金属层沉积后进行机械加工成型，重复这一循环直至零件成型。超声焊头通常具有粗糙的滚花表面以确保超声波发生器在高频振动下与金属箔保持接触。超声波的振动会在顶层金属箔与下层金属箔或基体之间形成摩擦力，破坏氧化层以使洁净金属发生原子间结合。预热和摩擦产生的热量会加速金属界面的原子扩散，从而在竖直载荷下达到稳定的冶金结合。超声波固结在制造嵌入传感器或电路的多金属或多功能金属结构中有广泛的应用（Friel 和 Harris，2013；George，2006；Janaki Ram 等，2007a；Kong，

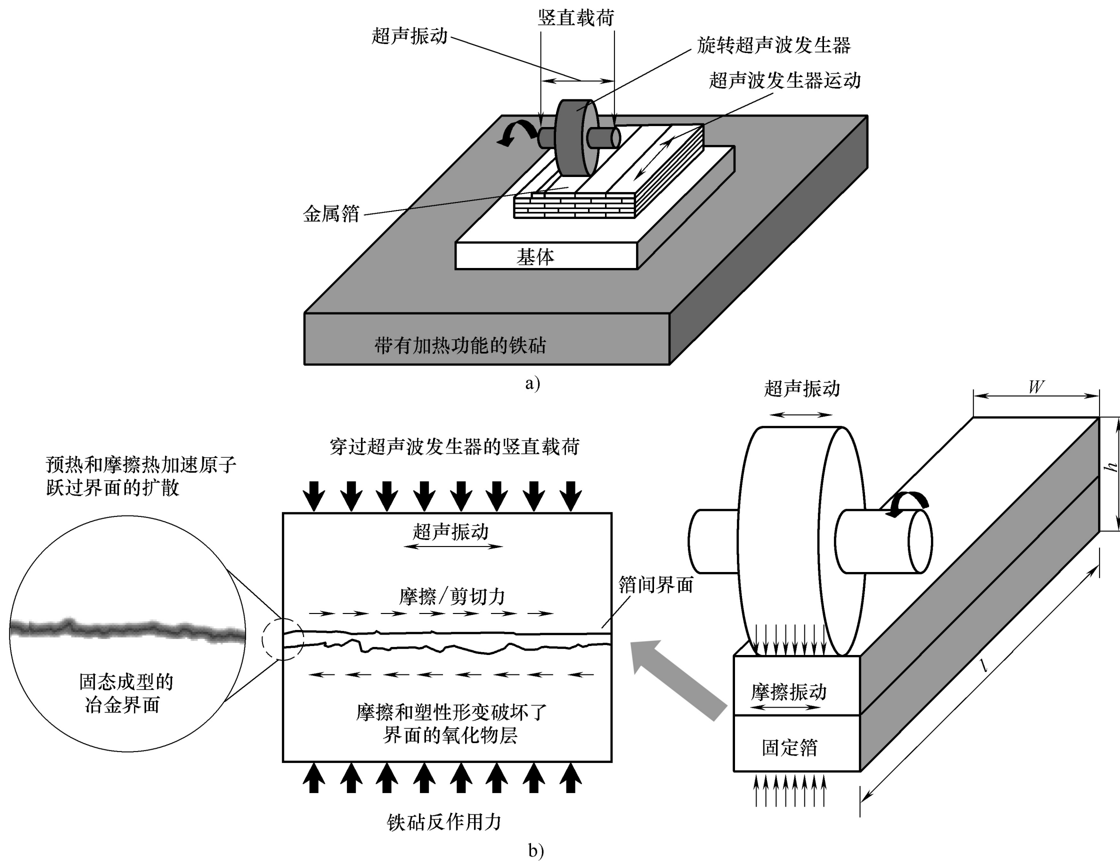


图 3-13　超声波固结的加工过程和结合机理

a）超声波固结过程和组成　b）超声波固结过程中金属箔间冶金结合的产生原理（左）和金属箔的几何参数示意（右）

2005；Obielodan 等，2010；Siggard，2007）。有研究证明超声波固结还可以制造金属基复合材料（Yang、Janaki Ram 和 Stucker，2007）。人们也正在尝试通过在 Al 3003 基体中加入形状记忆合金来制造一种新式的具有定制热膨胀系数的铝基复合材料。（Hahnlen 和 Dapino，2014）。

超声波固结中的重要参数包括竖直载荷（500～2000N），超声波发生器的质地（表面粗糙度 *Ra* 值在 4～15μm 之间），超声振幅（5～150μm），超声波发生器的行进速度（10～50mm/s）以及预热温度（93～150℃）。振幅过低或者竖直载荷过低会形成脆弱的连接，而参数过高会导致金属箔过度变形及金属层的错位。因此，针对不同的材料和零件几何形状进行参数优化对形成牢固的连接和制造大型零件十分重要（Kong、Soar 和 Dickens，2003、2004）。Obielodan 等人（2011）进行了使用超声波固结进行异种金属连接的研究，Langenecker（1966）对超声波能量对金属软化的影响进行了研究。Gonzalez 和 Stucker（2012）的一项研究表明，工艺参数对于线性焊接密度有很大的影响，能够实现的最高焊接密度（95.89%）是在 1800N 竖直载荷、27μm 超声振幅、11mm/s 超声波发生器的行进速度和 204℃ 预热温度下实现的。他们强调针对高强度材料时应当使用较高的功率。近期，有研究发现，超声波发生器的材质对使用超声波固结加工铝合金有较大的影响，建议的表面粗糙度为 6μm（Li 和 Soar，2009）。随着超声波发生器表面粗糙度的提升，由于更高的能量输入，金属箔折叠和褶皱的概率会降低，同时剥离强度和焊接密度也会随之提升。但是需要强调的是，超声波发生器的表面粗糙度提高会增加沉积金属的表面粗糙度，这会影响之后的金属箔沉积。过高或过低的超声波发生器表面粗糙度都可能引起线性焊接密度的降低（Friel 等，2010）。最佳的超声波发生器表面状况可以确保能效并控制金属箔的内部变形，从而确保超声波固结加工连接的稳定和高效。同样的，集合形态对于超声波固结加工工艺也有极大的影响（Gibert、Austin 和 Fadel，2010）。

目前，对于超声波固结结合成型的基础理论研究仍然是当前技术的关键问题和挑战。超声波固结成型的基础原理中重要的一环是塑性变形。塑性变形保证了金属箔的紧密连接，同时可以去除氧化层。早期的研究表明，促使超声波焊接过程中结合形成的原因除了紧密接触外，还有机械联锁、界面熔化和金属分子扩散（Joshi，1971）。为了在超声波固结加工中形成牢固的金相结合，通过识别原理性的机制来确定工艺参数尤为重要。一些研究对使用超声波固结进行同种金属和异种金属加工时的结合机理进行了实验性的分析（Janaki Ram 等，2007b；Yang、Janaki Ram 和 Stucker，2009）。研究发现，没有足够的证据表明以上提到的成型机理，即机械联锁、界面熔化和扩散的存在。连接是完全

在固态下形成的。研究指出，氧化物的去除和金属表面间的紧密接触是结合形成的主要原因（Yang、JanakiRam 和 Stucker，2009）。为了分析工艺参数对连接的影响，引入了一个新的量——总传输能量（E_t）。总传输能量取决于竖直载荷大小、超声振幅和超声探头的行进速度（即焊接速度）。前期研究表明，线性焊接密度对 E_t 有极大的依赖性（Janaki Ram、Yang 和 Stucker，2007；Kong、Soar 和 Dickens，2004），提升 E_t 会提高连接的形成。但是 E_t 过高会破坏前层连接，从而导致焊接密度的降低。有趣的是，有些研究发现，对前层连接破坏更大的影响因素是单循环内超声振动的能量（E_0），而非 E_t（Janaki Ram、Yang 和 Stucker，2007；Kong、Soar 和 Dickens，2004）。这些与能量相关的术语在 Yang、Janaki Ram 和 Stucker（2010）中进行了详细的定义。这篇文献分析了主要的工艺参数，如焊接速度、超声振幅和竖直载荷，对能量和线性焊接密度的影响，同时，依据这些理论建立了一个用于依据能量输入预估线性焊接密度的分析模型。同时，Kelly 等人（2014）也通过实验数据证明超声波固结的连接是在固态形成的而非依赖热软化和熔化。在这个研究中，他们建立了一个模型以分析热输入与焊接强度的关系，结果显示两者呈线性相关。在另外一项研究中发现，声学软化效应使 Al 1100 铝箔的屈服强度降低了 82%，而热软化造成的影响很小（Kelly 等，2013）。由于超声波发生器表面粗糙度引起的区域性塑性变形，使得超声波固结加工的 Al 3003 合金的界面上的组织形态呈现出晶粒细化的趋势（Dehoff 和 Babu，2010）。

3.2.4　基于电沉积的 3D 打印技术

电化学制造是基于 InstantMasking™ 的 3D 打印工艺。它被用于高效地制造具有微米精度的小型三维金属结构。该技术于 20 世纪 90 年代末由南加州大学开发（Cohen 等，1998），后来经过不断发展（Cohen，1999；Kruglick、Cohen 和 Bang，2006；Reid 和 Webster，2006），目前已经可以方便地制造 4μm×25μm×25μm、重 0.02μg 的小型功能元件（Cohen 等，2010）。这项技术目前由 Microfabrica 公司所拥有。电化学制造技术具有良好的灵活性，因此可以制造毫米级至厘米级的复杂金属结构或设备，同时在制造大批量零件时具有很高的经济性。由于同时运用了增材和减材的加工手段，因此这项工艺也被认为是混合增材制造工艺。总体而言，每一个金属层的制造包含了对选定结构的电子沉积伴随毯式沉积，最后进行机械刨平。在电化学制造中使用电子沉积可以得到极好的沉积物、较低的残余应力，以及不会产生收缩和拥有精细的特征。除了制造复杂的零件外，电化学制造可以制造带有可活动零件的器件，并可以在制造过程中预组装。电化学制造生产的设备的表面粗糙度大约在 0.15μm，并

且有进一步优化的可能性（Cohen 等，2010）。

电化学制造是一种微型 3D 打印技术，每一层金属层的制造通常包含三个步骤，这三个步骤不断重复，直至整个零件的制造完成（Vaezi、Seitz 和 Yang，2013 ）。与其他 3D 打印技术相同，电化学制造也是基于结构材料（用于形成最终零件）和损耗材料（用于形成支持结构）。两种材料都需要具有良好的导电性才可以用于电子沉积技术。制造每一层金属的三个步骤包括：①损耗材料的电子沉积；②结构材料的电子沉积；③机械刨平。过程开始首先使用定制软件（Layerize™）的 Instant Mask 工具从 3D CAD 模型中导出每一层的截面几何尺寸。Layerize 可以生成与主流商用图像遮罩生成器兼容的 2D 截面图，以及用于结构材料和消耗材料电子沉积的电化学制造工艺自动控制文件。生成的 2D 截面导出的图像遮罩被用来微型铸造成临时遮罩（Cohen，2002）。这些临时遮罩在电化学制造设备中用以沉积每层材料。电化学制造过程开始于使用临时遮罩对消耗材料进行电子沉积。3-14 所示为典型的电化学制造工艺流程。

第一步是利用第一金属层的临时遮罩在基体的选定区域内对损耗材料进行电子沉积。这是通过使用基体（阴极）向临时遮罩（固定在阳极上）加压。临时遮罩被放置在电子沉积池中，电解液会在临时遮罩的空腔中聚集。接着，将电流通过电解池电极开始电子沉积。消耗材料会在临时遮罩定义的区域内在基体上形成沉积。之后阳极和临时遮罩被移出，留下沉积后的损耗材料。第二步中，对结构材料进行非选择性电子沉积（毯式沉积）。沉积的结构材料覆盖了整个沉积区域，包括之前沉积的损耗材料和基体上其他的开放区域。这个过程发生在另一个具有合适电解液和电极的电子沉积池中。第三步，将整个沉积物放在研磨盘上打磨，直至两种材料全部显现并达到预期的沉积层厚度和表面光滑度。打磨的其他原因可以在 Cohen（2002）的研究中找到。重复上述的三个步骤进行逐层加工，最后使用化学腐蚀去除损耗材料即得到 3D CAD 模型。

原则上讲，所有可以用于电解和电镀的材料都适用于电化学制造。因此，许多纯净金属和合金都可以使用电化学制造。但是 Microfabrica 公司只开发了数量有限的材料，如 Ni-Co 合金和铑。电化学制造生产的 Ni-Co 合金表现出良好的力学性能、耐腐蚀性和短期生物相容特性（Cohen 等，2010）。成型后未经处理的铑也表现出了良好的力学性能。电化学制造生产的结构的层间结合强度也达到了整体强度的 20%以上（Cohen，2002）。选择损耗材料需要考虑的一个重要标准是其能否在电化学制造加工后可以被腐蚀清除。

电化学制造工艺是具有相当潜力的微型 3D 打印技术。像其他 3D 打印技术一样，电化学制造也存在一定局限性，包括生产能力、工件尺寸、阶梯效应和最大层数。与其他 3D 打印技术相比，电化学制造在 *Z* 轴向上的生产速度

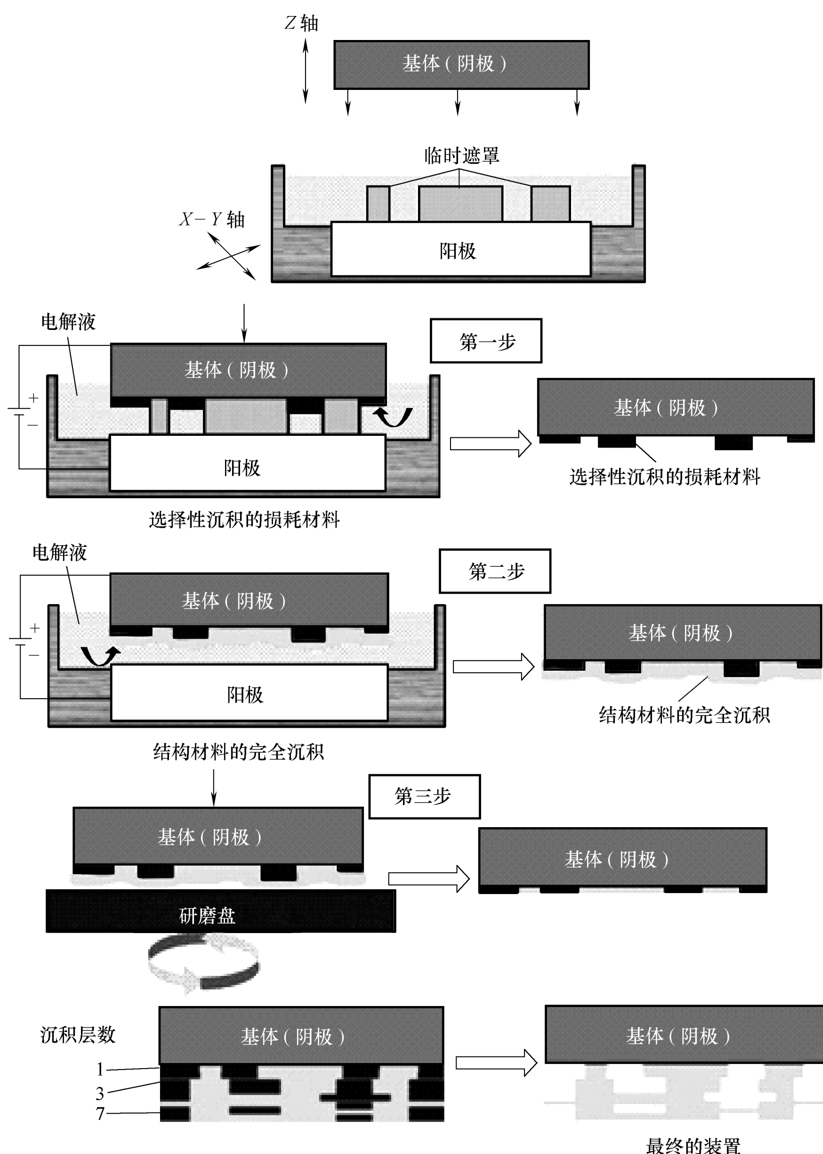


图 3-14　典型的电化学制造工艺流程

（数百微米/天）明显偏低。最大的层数限制在 50 层，这也限制了其生产速度。同样的，电化学制造也无法生产大尺寸的零件。阶梯效应会在生产具有移动零件的工件时带来一些问题，即可运动零件间的间隙不得大于最小沉积层厚度。目前，电化学制造微型可运动零件和其他零件的能力已被证明（Cohen

等，2010）。关于新金属、合金和其他检测设备的进一步开发也可以预期（Vaezi、Seitz 和 Yang，2013）。

3.3 新兴的 3D 打印技术

3.3.1 摩擦自由成型制造技术

最近，Dilip 等人（2013）提出了利用界面摩擦的固态沉积技术，称为摩擦自由成型制造技术。这项技术可以用于逐层沉积制造 3D 金属结构。这项技术中，在基体上的单层金属的沉积与传统的表面摩擦抛光十分相似。一个可消耗的棒材高速旋转并向基体方向施加轴向载荷，摩擦产生的热量足以使棒材发生塑性变形。接着，沿着预设的路径移动基体，棒材的沉积会在基体上形成沉积轨迹。根据这个流程，数条平行的沉积轨迹会形成沉积层，接下来对沉积层进行数控机械加工得到需要的沉积层轮廓。沉积加工和数控机械加工不断重复直至完成零件的三维结构。一般情况下，沉积轨迹的宽度取决于使用的棒材直径，但是也会由于工艺参数的不同随着沉积层的厚度不同而发生变化。图 3-15 所示为典型的摩擦自由成型制造原理图。

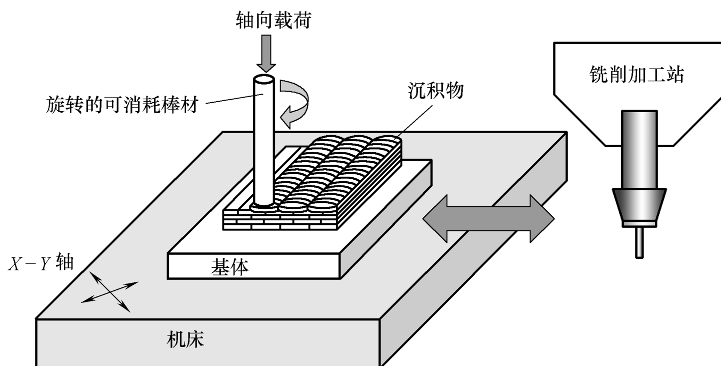


图 3-15 摩擦自由成型制造原理图

通过摩擦自由成型已经成功地制造出具有封闭空腔的异种金属和结构样本（Dilip 等，2013）。摩擦自由成型制造的金属表现出了良好的沉积轨迹间和沉积层间的结合，细化的组织结构，以及与锻造件相当的力学性能（Dilip 等，2013）。摩擦自由成型制造的 Inconel 718 合金在常温下也表现出了良好的力学性能（Dilip 和 Janaki Ram，2014）。但是，由于沉淀粗化作用，摩擦自由成型

制造似乎会破坏可被热处理的铝合金的力学性能（Dilip 和 Janaki Ram，2013）。沉淀粗化的产生是由于较高的摩擦温度和反复的加热冷却循环导致的（Puli 和 Janaki Ram，2012；Rafi 等，2011）。因此，如同基于熔融的 3D 打印技术一样，摩擦自由成型中的组织结构变化也十分复杂。

3.3.2 混合技术

Xiong、Haiou 和 Guilan（2008）提出了一种新型的混合 3D 打印技术，称为等离子熔积与铣削复合成型。这项技术由等离子焊枪和数控铣削中心组成。在这项工艺中，金属首先通过等离子弧进行沉积，接着使用数控铣削创造沉积层轮廓。等离子熔积与铁削复合成型的主要优势在于较高的沉积速率、近净成型制造和节能。通过等离子熔积与铁削复合成型可以得到良好的表面粗糙度和尺寸精度（Xiong、Haiou 和 Guilan，2008）。另外一个基于等离子沉积的技术是电磁压缩等离子沉积制造技术（Plasma Deposition Manufacturing，PDM）（Zhang、Xu 和 Wang，2003）。电磁压缩等离子沉积制造填充材料是金属粉末，在加工过程中，金属粉末被送进等离子弧形成的熔池中。金属粉末熔融，焊枪相对于基体运动即形成了薄金属轨迹。沉积轨迹重叠时一个沉积层完成，如此重复直至完成工件的三维形状。电磁压缩等离子沉积制造与等离子熔积与铁削复合成型的主要不同在于：电磁压缩等离子沉积制造的等离子束受到磁场约束，这有助于得到比等离子熔积与铁削复合成型更好的零件精度。总体而言，除了能源不同，电磁压缩等离子沉积制造基本上与激光沉积技术相似。沉积物的质量取决于填粉速率、扫描速度和电弧电流（Zou 等，2009）。

基于熔融的 3D 打印技术缺乏对于效率和准确性的最优平衡，同时还有其他一些额外的问题，如残余孔洞、粗大的柱状组织和各向异性（Dinda、Dasgupta 和 Mazumder，2009）。为了解决这其中的一些问题，Zhang 等人结合 3D 打印的优势和金属形变对组织结构的优点提出了一种新型的混合 3D 打印工艺。这项工艺的基本原理是熔化沉积金属后对沉积金属进行热形变。为实现这一工艺，一个微型的轧辊被设置在沉积头之后。热轧辊和沉积头之间的距离是一项重要的工艺参数，另一个重要参数是辊压变形量。在热轧辊的作用下，沉积层的表层可以保持平滑，同时组织结构也由铸造组织变为了锻造组织。平滑的沉积层表面可以为下一层沉积过程提供良好的稳定性和准确性。

热轧之后的沉积层的表面平滑程度和质量取决于沉积头和热轧辊之间的距离和形变量（Zhang 等，2013）。热源和轧辊之间距离过短会由于高温下的金属粘连导致沉积层表面剥离，而距离过大则会由于温度过低导致形变量不足或需要更高的压力。可以通过最优的工艺参数实现良好的沉积层形状和尺寸。这

项工艺改善了组织结构，因而提高了材料的力学性能（Zhang 等，2013）。此外，这个工艺还具有精准的沉积层厚度控制、可定制沉积层宽度、可经济地生产大型工件等优势。

3.4　机遇和挑战

虽然我们分析了大量的 3D 打印技术在制造金属零件方面的适用性，但现在将其与传统的制造技术相比较还为时过早，尤其在一些重要的领域（Reeves 和 Hague，2013）。例如，对于加工工艺的基础理解和精准的过程控制，在减少和消除产品生产过程中形成的性能差异和不确定性方面十分重要。需要制订 3D 打印技术的标准来评估其产品在航空航天和军事领域的应用可能。首先，这些材料需要达到与传统制造工艺生产的材料相当的性能。在这个背景下，大量的机遇和严峻的挑战并存，对此我们将在下面进行简要的分析。

3.4.1　材料方面

3D 打印技术已经被用于加工多种金属和合金，但是对于这些合金的工艺-组织-性能-行为间的关系和全面关联的理解还没有完全建立。这种理解不仅有助于新材料的开发，同时也有助于充分发挥 3D 打印技术对现有金属加工的潜在能力（Scott 等，2012）。其他的要求还包括填充材料的可用性、一致性和质量（非粉末、熔丝和金属箔形式的材料），填充材料的完整性能和特性（影响过程稳定性和最终产品质量），以及完整材料数据库的建立与使用，材料数据库包括最终产品、填充料和回收循环材料的组织结构和性能。此外，后处理对材料性能和行为的影响也需要进一步的研究（Roadmap Workshop Summary Report，2013）。3D 打印技术中的关于材料方面的重要挑战见表 3-2。

表 3-2　3D 打印面临的挑战

领域	挑　战
材料	1）缺乏工艺-组织-性能-行为间的关系； 2）理解 3D 打印后处理的相关问题； 3）填充材料的特征、测试和可用性
工艺	1）高速摄像使实时过程检测和控制成为可能； 2）新的实时测量成分、尺寸、应力和形变的模型和设备； 3）可以有效结合 3D 打印设计、工艺和材料的模型

（续）

领域	挑　战
设备	1）没有可用的关于高灵活性 3D 打印设备的研究； 2）利用新型传感器监控和测量工艺参数，如温度、应力和它们对反馈控制的影响； 3）实时测量和控制组织结构、表面粗糙度等； 4）净成形生产提升特性解析、工件尺寸和特性各向同性的零件的能力； 5）缺乏 3D 打印工艺、材料属性、缺陷、几何参数、测试流程和样品的标准

数据来源：Roadmap workshop on measurement science for metal-based additive manufacturing, Workshop Summary Report, May 2013. http://events.energetics.com/NIST-AdditiveMfgWorkshop/pdfs/NISTAdd _Mfg_ report_ FINAL.pdf。

3.4.2　工艺方面

需要清楚地了解路径相关的属性，如残余应力、形变、组织结构、相关特性、和零件几何形状相关的温度场、温度梯度和受热历史，以最小化熔融沉积工艺中的变化和不稳定性。为此，过程监控，如熔池尺寸、温度和温度变化就十分必要，这些信号被用来实时控制加工过程。同样的过程监控和闭环控制系统要求也适于固态和新型 3D 打印工艺（Kinsella，2011）。目前，这些设施只在部分 3D 打印设备中运用，并且其控制能力还需进一步提高。例如，这个系统不能实时检测缺陷并将其与过程中的变化（如粉末、速度和沉积材料厚度的变化）进行关联和及时修正。开发能够检测缺陷并提供实时反馈信号的无损检测系统对提高产品质量来说也是必需的（Bourell、Leu 和 Rosen，2009）。

多尺寸和多级建模，以及模拟和分析需要对加工过程中的物理现象有更深的理解以预测最终的组织形态、残余应力、性能和表面质量（Frazier，2010）。数值模型的准确度依赖于对 3D 打印工艺和材料的基础理论研究。同时，通过对 3D 打印设备的检测、监控和过程控制所获取的诸如温度场、尺寸大小、成分等信息也对开发可靠的模型十分重要。建模为定制合适的材料属性提供了更多的选择。

3.4.3　设备方面

生产型的 3D 打印设备可以通过政府的资格审查程序从而全面提高可重复性（Kinsella，2011）。目前 3D 打印设备最重要的问题是它们的灵活性，即这些设备受限于制造和测试特定的工艺参数和材料。因此新材料和工艺的发展受到了阻碍。有一种说法认为 3D 打印设备应当被分为生产型和开发型。生产型的设备应当为产品定制，而不需要新材料的开发功能。但是，开发型的 3D 打

印设备必须具有较高的灵活性以更改工艺参数、定制材料和成分。其他急需提高的还有总体产品质量（尺寸精度、表面粗糙度等）、生产速率、加工效率以及 3D 打印设备的价格竞争力。一些 3D 打印工艺需要在控制气氛下进行，因此它们的加工效率比传统加工方式要低。标准是另外一个重要的领域，它有助于利用不同 3D 打印技术生产加工相同性质和尺寸的零件。

3D 打印生产的零件的质量和行为受到加工过程中物理现象的影响，而这些现象又取决于制造路径。因此，这些因素需要优先考虑，而且最好从一开始设计就考虑进去。这一方法需要在设计增材制造（Design for Additive Manufacturing，DAM）上面集中精力进行研究（Ponche 等，2014）。DAM 在考虑到 3D 打印技术的独特适应性和限制后提升了零件设计的效率（Vayrea、Vignata 和 Villeneuvea，2012）。例如，制造方向对于工件不同方向上的力学性能有很大的影响，因此这需要在设计零件时加以考虑。同样的，沉积过程中的加速和减速通常会引起沉积层高度的变化。因此没有尖锐转角的设计可能会消除这个问题。由于 3D 打印的敏捷性，设计者可以考虑使用能够提高行为和效率的复杂几何结构。

3.5 未来的发展方向

经过过去 20 年的发展，3D 打印技术已经逐渐发展成熟并可以代替传统加工工艺来制造拥有高质量和特殊性能的材料。一些 3D 打印技术表现出了明显的优势，如在制造微型可活动零件方面。同时，3D 打印技术对于金属材料的适用性也得到了证明，包括根据样品制造新型的成分多样的，具有可定制的机械、物理、化学和多功能性能的多金属，例如金属复合材料、结构分级材料（如多孔金属材料）。但是，熔化 3D 打印工艺的过程非常复杂，难以理解和建模。固态成型技术在材料和热流、结合机理、性质上也存在类似的复杂性。一些加工方法内在的关键因素决定了 3D 打印技术的稳定性。制造过程的一些内部因素问题，如控制 3D 打印过程的稳定性、过程和组织结构的控制、工艺优化以及设备能力，仍然有待进一步改进。

目前，阻碍 3D 打印技术广泛应用和发展的主要因素有：相对于传统制造技术的不成熟性，适用的金属材料种类有限，经济性，以及工业界对其制造高重复性、精确和良好性能产品的信心缺乏。这项技术未来的发展潜力如何，取决于我们是否能够更加高效地突破这些障碍。未来，针对 3D 打印的研究重点，依然集中于新型定制性能材料和适用性广的填充材料的开发，加工过程的模拟、建模与控制，以及材料和性能数据库与标准的建立。

参考文献

[1] Abioye, T. E., Folkes, J., Clare, A. T. 2013. A parametric study of Inconel 625 wire laser deposition. *Journal of Materials Processing Technology* 213：2145-2151.

[2] Ader, C., Brosemer, M., Freyer, C., Fricke, H., Hennings, D., Klocke, F., Kühne, V., Meiners, W., Over, C., Pleteit, H., Stührmann, S., Wirth, I., Wirtz, T., Wissenbach, K. 2003. In *Solid Freeform Fabrication Symposium Proceedings*, Laboratory for Freeform Fabrication and University of Texas at Austin, Austin, TX, pp. 26-30.

[3] Akula, S., Karunakaran, K. P. 2006. Hybrid adaptive layer manufacturing：An intelligent art of direct metal rapid tooling process. *Robotics and Computer-Integrated Manufacturing* 22：113-123.

[4] Bai, X. W., Zhang, H. O., Wang, G. L. 2013. Electromagnetically confined weld-based additive manufacturing. *Procedia CIRP* 6：515-520.

[5] Balla, V. K., Bandyopadhyay, A. 2010. Laser processing of Fe based bulk amorphous alloy. *Surface and Coatings Technology* 205 (7)：2661-2667.

[6] Balla, V. K., Bandyopadhyay, P. P., Bose, S., Bandyopadhyay, A. 2007. Compositionally graded yttria stabilized zirconia coating on stainless steel using laser engineered net shaping (LENS™). *Scripta Materialia* 57 (9)：861-864.

[7] Balla, V. K., Banerjee, S., Bose, S., Bandyopadhyay, A. 2010a. Direct laser processing of tantalum coating on Ti for bone replacement structures. *Acta Biomaterialia* 6 (6)：2329-2334.

[8] Balla, V. K., Bhat, A., Bose, S., Bandyopadhyay, A. 2012a. Laser processed TiN reinforced Ti6Al4V alloy composite coatings. *Journal of Mechanical Behavior of Biomedical Materials* 6：9-20.

[9] Balla, V. K., Bodhak, S., Bose, S., Bandyopadhyay, A. 2010b. Porous tantalum structures for bone implants：Fabrication, mechanical and in vitro biological properties. *Acta Biomaterialia* 6 (8)：3349-3359.

[10] Balla, V. K., Bose, S., Bandyopadhyay, A. 2008. Processing of bulk alumina ceramics using laser engineered net shaping. *International Journal of Applied Ceramic Technology* 5 (3)：234-242.

[11] Balla, V. K., Bose, S., Bandyopadhyay, A. 2010c. Understanding compressive deformation in porous titanium. *Philosophical Magazine* 90 (22)：3081-3094.

[12] Balla, V. K., Bose, S., Bandyopadhyay, A. 2010d. Microstructure and wear properties of laser deposited WC-12% Co composites. *Materials Science and Engineering A* 527 (24/25)：6677-6682.

[13] Balla, V. K., Das, M., Bose, D., Ram, G. D. J., Manna, I. 2013. Laser surface mod-

ification of 316L stainless steel with bioactive hydroxyapatite. *Materials Science & Engineering C* 33 (8): 4594-4598.

[14] Balla, V. K., DeVasConCellos, P., Xue, W., Bose, S., Bandyopadhyay, A. 2009a. Fabrication of compositionally and structurally graded Ti-TiO_2 structures using laser engineered net shaping (LENS). *Acta Biomaterialia* 5 (5): 1831-1837.

[15] Balla, V. K., Martinez, S., Rogoza, B. T., Livingston, C., Venkateswaran, D., Bose, S., Bandyopadhyay, A. 2011. Quasi-static torsional deformation behavior of porous Ti-6Al-4V alloy. *Materials Science and Engineering C* 31 (5): 945-949.

[16] Balla, V. K., Roberson, L. B., O'Connor, G. W., Trigwell, S., Bose, S., Bandyopadhyay, S. 2012b. First demonstration on direct laser fabrication of lunar regolith parts. *Rapid Prototyping Journal* 18 (6): 451-457.

[17] Balla, V. K., Xue, W., Bose, S., Bandyopadhyay, A. 2009b. Laser assisted Zr/ZrO_2 coating on Ti for load-bearing implants. *Acta Biomaterialia* 5 (7): 2800-2809.

[18] Bandyopadhyay, A., España, F. A., Balla, V. K., Bose, S., Ohgami, Y., Davies, N. M. 2010. Influence of porosity on mechanical properties and in vivo response of Ti6Al4V implants. *Acta Biomaterialia* 6 (4): 1640-1648.

[19] Bandyopadhyay, A., Krishna, B. V., Xue, W., Bose, S. 2009. Application of laser engineered net shaping (LENS) to manufacture porous and functionally graded structures for load bearing implants. *Journal of Materials Science-Materials in Medicine* 20 (S1): S29-S34.

[20] Bandyopadhyay, P. P., Balla, V. K., Bose, S., Bandyopadhyay, A. 2007. Compositionally graded aluminum oxide coatings on stainless steel using laser processing. *Journal of American Ceramic Society* 90 (7): 1989-1991.

[21] Banerjee, R., Collins, P. C., Bhattacharyya, D., Banerjee, S., Fraser, H. L. 2003. Microstructural evolution in laser deposited compositionally graded α/β titanium-vanadium alloys. *Acta Materialia* 51 (11): 3277-3292.

[22] Banerjee, R., Collins, P. C., Fraser, H. L. 2002. Phase evolution in laser-deposited titanium-chromium alloys. *Metallurgical and Materials Transactions A* 33A (7): 2129-2138.

[23] Baufeld, B., Brandl, E., Biest, O. 2011. Wire based additive layer manufacturing: Comparison of microstructure and mechanical properties of Ti-6Al-4V components fabricated by laser-beam deposition and shaped metal deposition. *Journal of Materials Processing Technology* 211: 1146-1158.

[24] Baufeld, B., Van der Biest, O. 2009. Mechanical properties of Ti-6Al-4V specimens produced by shaped metal deposition. *Science and Technology of Advanced Materials* 10 (1): 015008.

[25] Baufeld, B., Van der Biest, O., Gault, R. 2009. Microstructure of Ti-6Al-4V specimens

produced by shaped metal deposition. *International Journal of Materials Research* 100 (11): 1536-1542.

[26] Baufeld, B., Van der Biest, O., Gault, R. 2010. Additive manufacturing of Ti-6Al-4V components by shaped metal deposition: Microstructure and mechanical properties. *Materials and Design* 31: S106-S111.

[27] Bernard, S., Balla, V. K., Bose, S., Bandyopadhyay, A. 2011. Rotating bending fatigue response of laser processed porous NiTi alloy. *Materials Science and Engineering C* 31 (4): 815-820.

[28] Bernard, S., Balla, V. K., Bose, S., Bandyopadhyay, A. 2012. Compression fatigue behavior of laser processed porous NiTi alloy. *Journal of Mechanical Behavior of Biomedical Materials* 13: 62-68.

[29] Bernard, S. A., Balla, V. K., Bose, S., Bandyopadhyay, A. 2010. Direct laser processing of bulk lead zirconate titanate ceramics. *Materials Science and Engineering B* 172 (1): 85-88.

[30] Bhat, A., Balla, V. K., Bysakh, S., Basu, D., Bose, S., Bandyopadhyay, A. 2011. Carbon nanotube reinforced Cu-10Sn alloy composites: Mechanical and thermal properties. *Materials Science and Engineering A* 528 (22/23): 6727-6732.

[31] Bourell, D. L., Leu, M. C., Rosen, D. W. 2009. Roadmap for additive manufacturing: identifying the future of freeform processing, In *SFF Symposium*, Austin, TX.

[32] Brandl, E., Baufeld, B., Leyens, C., Gault, R. 2010. Additive manufactured Ti6Al4V using welding wire: Comparison of laser and arc beam deposition and evaluation with respect to aerospace material specifications. *Physics Procedia* 5: 595-606.

[33] Brandl, E., Michailov, V., Viehweger, B., Leyens, C. 2011a. Deposition of Ti-6Al-4V using laser and wire, part I: Microstructural properties of single beads. *Surface & Coatings Technology* 206: 1120-1129.

[34] Brandl, E., Michailov, V., Viehweger, B., Leyens, C. 2011b. Deposition of Ti-6Al-4V using laser and wire, part II: Hardness and dimensions of single beads. *Surface & Coatings Technology* 206: 1130-1141.

[35] Brandl, E., Palm, F., Michailov, V., Viehweger, B., Leyens, C. 2011c. Mechanical properties of additive manufactured titanium (Ti-6Al-4V) blocks deposited by a solid-state laser and wire. *Materials and Design* 32: 4665-4675.

[36] Brandl, E., Schoberth, A., Leyens, C. 2012. Morphology, microstructure, and hardness of titanium (Ti-6Al-4V) blocks deposited by wire-feed additive layer manufacturing (ALM). *Materials Science and Engineering A* 532: 295-307.

[37] Cao, X., Jahazi, M., Fournier, J., Alain, M. 2008. Optimization of bead spacing during laser cladding of ZE41A-T5 magnesium alloy castings. *Journal of Materials Processing Technology* 205: 322-331.

[38] Clark, D., Bache, M. R., Whittaker, M. T. 2008. Shaped metal deposition of a nickel alloy for aero engine applications. *Journal of Materials Processing Technology* 203: 439-448.

[39] Cohen, A. 1999. 3-D micromachining by electrochemical fabrication. *Micromachine Devices* March, 6-7.

[40] Cohen, A., Chen, R., Frodis, U., Wu, M. -T., Folk, C. 2010. Microscale metal additive manufacturing of multi-component medical devices. *Rapid Prototyping Journal* 16 (3): 209-215.

[41] Cohen, A., Zhang, G., Tseng, F. -G., Mansfield, F., Frodis, U., Will, P. 1998. EFAB: Batch production of functional, fully-dense metal parts with micron-scale features. In *Solid Freeform Fabrication Symposium Proceedings*, Laboratory for Freeform Fabrication and University of Texas, Austin, TX, pp. 161-168.

[42] Cohen, A. L. 2002. Electrochemical fabrication (EFAB™). In *The MEMS Handbook*, Gad-el-Hak, M. (ed). CRC Press, Boca Raton, FL.

[43] Collins, P. C., Banerjee, R., Banerjee, S., Fraser, H. L. 2003. Laser deposition of compositionally graded titanium-vanadium and titanium-molybdenum alloys. *Materials Science and Engineering A* A352 (1/2): 118-128.

[44] Das, M., Balla, V. K., Basu, D., Bose, S., Bandyopadhyay, A. 2010. Laser processing of SiC-particlereinforced coating on titanium. *Scripta Materialia* 63 (4): 438-441.

[45] Das, M., Balla, V. K., Basu, D., Manna, I., Kumar, T. S. S., Bandyopadhyay, A. 2012. Laser processing of in-situ synthesized TiB-TiN reinforced Ti6Al4V alloy composite coatings. *Scripta Materialia* 66 (8): 578-581.

[46] Das, M., Balla, V. K., Kumar, T. S. S., Manna, I. 2013. Fabrication of biomedical implants using laser engineered net shaping (LENS™). *Transactions of the Indian Ceramic Society* 72 (3): 169-174.

[47] Das, M., Bysakh, S., Basu, D., Kumar, T. S. S., Balla, V. K., Bose, S., Bandyopadhyay, A. 2011. Microstructure, mechanical and wear properties of laser processed SiC particle reinforced coatings on titanium. *Surface and Coatings Technology* 205 (19): 4366-4373.

[48] Das, S. 2003. Physical aspects of process control in selective laser sintering of metals. *Advanced Engineering Materials* 5 (10): 701-711.

[49] Dehoff, R. R., Babu, S. S. 2010. Characterization of interfacial microstructures in 3003 aluminum alloy blocks fabricated by ultrasonic additive manufacturing. *Acta Materialia* 58: 4305-4315.

[50] DeVasConCellos, P., Balla, V. K., Bose, S., Bandyopadhyay, A., Fugazzi, R., Dernell, W. S. 2012. Patient specific implants for amputation prostheses: Design, manufacture and analysis. *Veterinary and Comparative Orthopaedics and Traumatology* 25 (4): 286-296.

[51] Dilip, J. J. S., Babu, S., Rajan, S. V., Rafi, K. H., Janaki Ram, G. D., Stucker, B. E. 2013. Use of friction surfacing for additive manufacturing. *Materials and Manufacturing Processes* 28 (2): 189-194.

[52] Dilip, J. J. S., Janaki Ram, G. D. 2013. Microstructure evolution in aluminum alloy AA 2014 during multi-layer friction deposition. *Materials Characterization* 86: 146-151.

[53] Dilip, J. J. S., Janaki Ram, G. D. 2014. Friction freeform fabrication of superalloy inconel 718: Prospects and problems. *Metallurgical and Materials Transactions B* 45B: 182-192.

[54] Dinda, G. P., Dasgupta, A. K., Mazumder, J. 2009. Laser aided direct metal deposition of Inconel 625 superalloy: Microstructural evolution and thermal stability. *Materials Science and Engineering A* 509 (1/2): 98-104.

[55] Dittrick, S., Balla, V. K., Davies, N. M., Bose, S., Bandyopadhyay, A. 2011. In Vitro wear rate and co ion release of compositionally and structurally graded CoCrMo-Ti6Al4V structures. *Materials Science and Engineering C* 31 (4): 809-814.

[56] Energetics Incorporated. Roadmap workshop on measurement science for metal-based additive manufacturing, Workshop Summary Report, by Energetics Incorporated, Columbia, Maryland, for the National Institute of Standards and Technology, U. S. Department of Commerce, May 2013. Accessed May 05, 2014. http://events.energetics.com/NIST-AdditiveMfgWorkshop/pdfs/NISTAdd_Mfg_report_FINAL.pdf.

[57] España, F. A., Balla, V. K., Bandyopadhyay, A. 2011. Laser processing of bulk Al-12Si alloy: Influence of microstructure on thermal properties. *Philosophical Magazine* 91 (4): 574-588.

[58] España, F. A., Balla, V. K., Bose, S., Bandyopadhyay, A. 2010. Design and fabrication of CoCrMo based novel structures for load bearing implants using laser engineered net shaping. *Materials Science and Engineering C* 30 (1): 50-57.

[59] Frazier, W. E. 2010. Direct digital manufacturing of metallic components: Vision and roadmap. Paper read at *Direct Digital Manufacturing of Metallic Components: Affordable, Durable, and Structurally Efficient Airframes*, Solomons Island, MD.

[60] Friel, R. J., Harris, R. A. 2013. Ultrasonic additive manufacturing A hybrid production process for novel functional products. *Procedia CIRP* 6: 35-40.

[61] Friel, R. J., Johnson, K. E., Dickens, P. M., Harris R. A. 2010. The effect of interface topography for Ultrasonic Consolidation of aluminium. *Materials Science and Engineering A* 527: 4474-4483.

[62] George, J. L. Utilization of ultrasonic consolidation in fabricating satellite decking. MS dissertation. Utah State University, Logan, UT, 2006.

[63] Gharbi, M., Peyre, P., Gorny, C., Carin, M., Morville, S., Le Masson, P., Carron, D., Fabbro, R. 2013. Influence of various process conditions on surface finishes induced

by the direct metal deposition laser technique on a Ti64 alloy. *Journal of Materials Processing Technology* 213: 791-800.

[64] Gharbi, M., Peyre, P., Gorny, C., Carin, M., Morville, S., Le Masson, P., Carron, D., Fabbro, R. 2014. Influence of a pulsed laser regime on surface finish induced by the direct metal deposition process on a Ti64 alloy. *Journal of Materials Processing Technology* 214: 485-495.

[65] Gibert, J. M., Austin, E. M., Fadel, G. 2010. Effect of height to width ratio on the dynamics of ultrasonic consolidation. *Rapid Prototyping Journal* 16 (4): 284-294.

[66] Gonzalez, R., Stucker, B. 2012. Experimental determination of optimum parameters for stainless steel 316L annealed ultrasonic consolidation. *Rapid Prototyping Journal* 18 (2): 172-183.

[67] Gu, D. D., Meiners, W., Wissenbach, K., Poprawe, R. 2012. Laser additive manufacturing of metallic components: Materials, processes and mechanisms. *International Materials Reviews* 57 (3): 133-164.

[68] Hagqvist, P., Heralić, A., Christiansson, A. -K., Lennartson, B. 2014. Resistance measurements for control of laser metal wire deposition. *Optics and Lasers in Engineering* 54: 62-67.

[69] Hahnlen, R., Dapino, M. J. 2014. NiTi-Al interface strength in ultrasonic additive manufacturing composites. *Composites: Part B* 59: 101-108.

[70] Heralic, A. Monitoring and control of robotized laser metal-wire deposition. PhD dissertation. Chalmers University of Technology, Gothenburg, Sweden, 2012.

[71] Heralic, A., Christiansson, A. -K., Lennartson, B. 2012. Height control of laser metal-wire deposition based on iterative learning control and 3D scanning. *Optics and Lasers in Engineering* 50: 1230-1241.

[72] Heralic, A., Christiansson, A. -K., Ottosson, M., Lennartson, B. 2010. Increased stability in laser metal wire deposition through feedback from optical measurements. *Optics and Lasers in Engineering* 48 (4): 478-485.

[73] Heralic, A., Ottosson, M., Hurtig, K., Christiansson, A. -K. 2008. Visual feedback for operator interaction in robotized laser metal deposition. In *Proceedings of the 22nd International Conference on Surface Modification Technologies*, University West, Trollhättan, Sweden, pp. 297-304.

[74] Hofmeister, W., Griffith, M., Ensz, M., Smugeresky, J. 2001. Solidification in direct metal deposition by LENS processing. *JOM* 53 (9): 30-34.

[75] Hofmeister, W., Wert, M., Smugeresky, J., Philliber, J. A., Griffith, M., Ensz, M. 1995. Investigating solidification with the laser-engineered net shaping (LENS™) Process. *JOM* 51 (7). Accessed May 5, 2014. http://www.tms.org/pubs/journals/JOM/9907/Hofmeister/Hofmeister-9907.html.

[76] Horii, T., Kirihara, S., Miyamoto, Y. 2009. Freeform fabrication of superalloy objects by 3D micro welding. *Materials & Design* 30：1093-1097.

[77] Hussein, N., Segal, J., Mc Cartney, D., Pashby, I. 2008. Microstructure formation in Waspaloy multilayer builds following direct metal deposition with laser and wire. *Materials Science and Engineering A* 497（1/2）：260-269.

[78] Janaki Ram, G. D., Robinson, C., Yang, Y., Stucker, B. 2007a. Use of ultrasonic consolidation for fabrication of multi-material structures. *Rapid Prototyping Journal* 13：226-235.

[79] Janaki Ram, G. D., Yang, Y., Nylander, C., Aydelotte, B., Stucker, B. E., Adams, B. L. 2007b. Interface microstructures and bond formation in ultrasonic consolidation. In *Proceedings of the* 18*th Solid Freeform Fabrication Symposium*, Austin, TX.

[80] Janaki Ram, G. D., Yang, Y., Stucker, B. E. 2007. Effect of process parameters on bond formation during ultrasonic consolidation of aluminum alloy 3003. *Journal of Manufacturing Systems* 25：221-238.

[81] Jhavar, S., Jain, N. K., Paul, C. P. 2014. Development of micro-plasma transferred arc（-PTA）wire deposition process for additive layer manufacturing applications. *Journal of Materials Processing Technology* 214：1102-1110.

[82] Joshi, K. C. 1971. The formation of ultrasonic bonds between metals. *Welding Journal* 50：840-848.

[83] Karunakaran, K. P., Bernard, A., Suryakumar, S., Dembinski, L., Taillandier, G. 2012. Rapid manufacturing of metallic objects. *Rapid Prototyping Journal* 18（4）：264-280.

[84] Katou, M., Oh, J., Miyamoto, Y., Matsuura, K., Kudoh, M. 2007. Freeform fabrication of titanium metal and intermetallic alloys by three-dimensional micro welding. *Materials and Design* 28：2093-2098.

[85] Kelly, G. S., Advania, S. G., Gillespie Jr., J. W., Bogetti, T. A. 2013. A model to characterize acoustic softening during ultrasonic consolidation. *Journal of Materials Processing Technology* 213：1835-1845.

[86] Kelly, G. S., Just Jr., M. S., Advani, S. G., Gillespie Jr., J. W. 2014. Energy and bond strength development during ultrasonic consolidation. *Journal of Materials Processing Technology* 214：1665-1672.

[87] Kim, J. -D., Peng, Y. 2000. Plunging method for Nd：YAG laser cladding with wire feeding. *Optics and Lasers in Engineering* 33：299-309.

[88] Kinsella, M. 2011. *Additive Manufacturing Workshop*：*Results and Plans*. Washington, DC：Air Force Research Laboratory.

[89] Kong, C., Soar, R., Dickens, P. 2003. Characterization of aluminum alloy 6061 for the ultrasonic consolidation process. *Materials Science and Engineering A* 363：99-106.

[90] Kong, C., Soar, R., Dickens, P. 2004. Optimum process parameters for ultrasonic con-

solidation of 3003 aluminum. *Journal of Materials Processing Technology* 146：181-187.

[91] Kong, C. Y. Investigation of ultrasonic consolidation for embedding active/passive fibers in aluminum matrices. PhD dissertation. Loughborough University, England, 2005.

[92] Kong, C. Y., Carroll, P. A., Brown, P., Scudamore, R. J. 2007. The effect of average powder particle size on deposition efficiency, deposit height and surface roughness in the direct metal laser deposition process. Paper presented at *14th International Conference on Joining of Materials*, Helsingφr, Denmark, April 29-May 2.

[93] Krishna, B. V., Bose, S., Bandyopadhyay, A. 2007. Low stiffness porous Ti structures for load bearing implants. *Acta Biomaterialia* 3 (6)：997-1006.

[94] Krishna, B. V., Bose, S., Bandyopadhyay, A. 2009. Fabrication of porous NiTi shape memory alloy structures using laser engineered net shaping. *Journal of Biomedical Materials Research Part B- Applied Biomaterials* 89B (2)：481-490.

[95] Krishna, B. V., Xue, W., Bose, S., Bandyopadhyay, A. 2008a. Functionally graded Co-Cr-Mo coating on Ti-6Al-4V alloy structures. *Acta Biomaterialia* 4 (3)：697-706.

[96] Krishna, B. V., Xue, W., Bose, S., Bandyopadhyay, S. 2008b. Engineered porous metals for implants. *JOM* 60 (5)：45-48.

[97] Kruglick, E., Cohen, A., Bang, C. 2006. EFAB technology and applications. In *The MEMS Handbook*, Gad-El-Hak, M. (ed.), 2nd edn. CRC Press, Boca Raton, FL, pp. 6-1-6-20.

[98] Kukreja, L. M., Kaul, R., Paul, C. P., Ganesh, P., Rao, B. T. 2012. Emerging laser materials processing techniques for future industrial applications. In *Laser Assisted Fabrication of Materials*, Manna, I., Majumder, J. (eds.), Berlin, Germany：Springer-Verlag, pp. 423-478.

[99] Langenecker, B. 1966. Effects of ultrasound on deformation characteristics of metals. *IEEE Transactions on Sonics and Ultrasonics* 13 (1)：1-8.

[100] Li, D., Soar, R. 2009. Influence of sonotrode texture on the performance of an ultrasonic consolidation machine and the interfacial bond strength. *Journal of Materials Processing Technology* 209：1627-1634.

[101] Liu, S., Liu, W., Harooni, M., Ma, J., Kovacevic, R. 2014. Real-time monitoring of laser hot-wire cladding of Inconel 625. *Optics & Laser Technology* 62：124-134.

[102] Martina, F., Mehnen, J., Williams, S. W., Colegrove, P., Wang, F. 2012. Investigation of the benefits of plasma deposition for the additive layer manufacture of Ti-6Al-4V. *Journal of Materials Processing Technology* 212：1377-1386.

[103] Matz, J. E., Eagar, T. W. 2002. Carbide formation in Alloy 718 and electron-beam solid freeform fabrication. *Metallurgical and Materials Transactions* 33A：2559-2567.

[104] Mazumder, J. 2000. Crystal ball view of direct-metal deposition. *JOM* 52 (12)：28-29.

[105] Mazumder, J., Dutta, D., Kikuchi, N., Ghosh, A. 2000. Closed loop direct metal deposition：Art to part. *Optics and Lasers in Engineering* 34 (4-6)：397-414.

[106] Medrano, A., Folkes, J., Segal, J., Pashby, I. 2009. Fibre laser metal deposition with wire: Parameters study and temperature monitoring system. *Proceedings of the SPIE* 7131: 713122.

[107] Miranda, R., Lopes, G., Quintino, L., Rodrigues, J., Williams, S. 2008. Rapid prototyping with high power fiber lasers. *Materials & Design* 29: 2072-2075.

[108] Mok, S., Bi, G., Folkes, J., Pashby, I. 2008a. Deposition of Ti6Al4V using a high power diode laser and wire, Part I: Investigation on the process characteristics. *Surface and Coatings Technology* 202: 3933-3939.

[109] Mok, S., Bi, G., Folkes, J., Pashby, I., Segal, J. 2008b. Deposition of Ti6Al4V using a high power diode laser and wire, Part II: Investigation on the mechanical properties. *Surface and Coatings Technology* 202: 4613-4619.

[110] Nurminen, J. Hot-wire laser cladding: Process, materials and their properties. PhD dissertation, Tampere University of Technology, Tampere, Finland, 2008.

[111] Obielodan, J. O., Ceylan, A., Murr, L. E., Stucker, B. E. 2010. Multi-material bonding in ultrasonic consolidation. *Rapid Prototyping Journal* 16 (3): 180-188.

[112] Obielodan, J. O., Stucker, B. E., Martinez, J. L., Hernandez, D. H., Ramirez, D. A., Murr, L. E. 2011.

[113] Optimization of the shear strengths of ultrasonically consolidated Ti/Al 3003 dual-materials structures. *Journal of Materials Processing Technology* 211 (6): 988-995.

[114] Oruganti, R. K., Ghosh, A. K. 2003. Fabrication and creep properties of superalloy-zirconia composites. *Metallurgical and Materials Transactions A* 34A (11): 2643-2653.

[115] Pinkerton, A. J., Li, L. 2003. The effect of laser pulse width on multiple-layer 316L steel clad microstructure and surface finish. *Applied Surface Science* 208-209: 405-410.

[116] Ponche, R., Kerbrat, O., Mognol, P., Hascoet, J. -Y. 2014. A novel methodology of design for Additive Manufacturing applied to Additive Laser Manufacturing process. *Robotics and Computer-Integrated Manufacturing* 30: 389-398.

[117] Puli, R., Janaki Ram, G. D. 2012. Dynamic recrystallization in friction surfaced austenitic stainless steel coatings. *Materials Characterization* 74: 49-54.

[118] Rafi, H. K., Balasubramaniam, K., Phanikumar, G., Prasad Rao, K. 2011. Thermal profiling using infrared thermography in friction surfacing. *Metallurgical and Materials Transactions A* 42: 3425-3429.

[119] Rangesh, A., O' Neill, W. 2011. Rapid prototyping by consolidation of stainless steel powder using an electrical arc. *Rapid Prototyping Journal* 17 (4) 280-287.

[120] Reeves, P., Hague, R. 2013. Additive manufacturing or 3D printing—You decide! *The Royal Academy of Engineering Magazine* 6: 39-45.

[121] Reid, J., Webster, R. 2006. A 55GHz band pass filter realized with integrated TEM transmission lines. In *IEEE MTT-S International Microwave Symposium Digest*, Institute of

Electrical and Electronics Engineers (IEEE), San Francisco, CA, pp. 132-135.

[122] Roy, M., Balla, V. K., Bandyopadhyay, A., Bose, S. 2012. MgO doped tantalum coating on Ti: Microstructural study and biocompatibility evaluation. *ACS Applied Materials & Interfaces* 4 (2): 577-580.

[123] Roy, M., Krishna, B. V., Bandyopadhyay, A., Bose, S. 2008. Laser processing of bioactive tricalcium phosphate coating on titanium for load bearing implant. *Acta Biomaterialia* 4 (2): 324-333.

[124] Schwendner, K. I., Banerjee, R., Collins, P. C., Brice, C. A., Fraser, H. L. 2001. Direct laser deposition of alloys from elemental powder blends. *Scripta Materialia* 45 (10): 1123-1129.

[125] Scott, J., Gupta, N., Weber, C., Newsome, S., Wohlers, T., Caffrey, T. 2012. Additive manufacturing: Status and opportunities. *Occasional Papers in Science and Technology Policy*, March. Accessed May 5, 2015. https://cgsr.llnl.gov/content/assets/docs/IDA_AdditiveM3D_33012_Final.pdf.

[126] Seufzer, W. J., Taminger, K. M. 2007. Control methods for the electron beam free form fabrication process. In *Solid Freeform Fabrication Symposium Proceedings*, Laboratory for Freeform Fabrication and University of Texas at Austin, Austin, TX, pp. 13-21.

[127] Shin, K. -H., Natu, H., Dutta, D., Mazumder, J. 2003. A method for the design and fabrication of heterogeneous objects. *Materials and Design* 24 (5): 339-353.

[128] Siggard, E. J. Investigative research into the structure embedding of electrical and mechanical systems using ultrasonic consolidation (UC). MS dissertation, Utah State University, Logan, UT, 2007.

[129] Skiba, T., Baufeld, B., Van der Biest, O. 2009. Microstructure and mechanical properties of stainless steel component manufactured by shaped metal deposition. *ISIJ International* 49: 1588-1591.

[130] Skiba, T., Baufeld, B., Van der Biest, O. 2011. Shaped metal deposition of 300M steel. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part B: Journal of Engineering Manufacture* 225 (6): 831-839.

[131] Stecker, S., Lachenberg, K. W., Wang, H., Salo, R. C. 2006. Advanced electron beam free form fabrication methods & technology. In *Professional Program & Poster Session* (Atlanta, GA), Session 2: Electron Beam Welding. American Welding Society, New York, pp. 35-46.

[132] Syed, W. U. H., Li, L. 2005. Effects of wire feeding direction and location in multiple layer diode laser direct metal deposition. *Applied Surface Science* 248: 518-524.

[133] Syed, W. U. H., Pinkerton, A. J., Li, L. 2005. A comparative study of wire feeding and powder feeding in direct diode laser deposition for rapid prototyping. *Applied Surface Science* 247: 268-276.

[134] Syed, W. U. H., Pinkerton, A. J., Li, L. 2006. Combining wire and coaxial powder feeding in laser direct metal deposition for rapid prototyping. *Applied Surface Science* 252: 4803-4808.

[135] Syed, W. U. H., Pinkerton, A. J., Liu, Z., Li, L. 2007a. Coincident wire and powder deposition by laser to form compositionally graded material. *Surface & Coatings Technology* 201: 7083-7091.

[136] Syed, W. U. H., Pinkerton, A. J., Liu, Z., Li, L. 2007b. Single-step laser deposition of functionally graded coating by dual "wire-powder" or "powder-powder" feeding—A comparative study. *Applied Surface Science* 253: 7926-7931.

[137] Taminger, K. 2009. Electron beam freeform fabrication. *Advanced Materials & Processes* 11/12: 45.

[138] Taminger, K. M. B., Hafley, R. A. 2002. Characterization of 2219 aluminum produced by electron beam freeform fabrication. In *Proceedings of 13th SFF symposium*, Laboratory for Freeform Fabrication and University of Texas at Austin, Austin, TX, pp. 482-489.

[139] Taminger, K. M. B., Hafley, R. A. 2003. Electron beam freeform fabrication: A rapid metal deposition process. In *Proceedings of the 3rd* annual automotive composites conference, Troy, MI, September 9-10.

[140] Taminger, K. M. B., Hafley, R. A., Domack, M. S. 2006. Evolution and control of 2219 aluminum microstructural features through electron beam freeform fabrication. *Materials Science Forum* 519/521: 1297-1304.

[141] The Economist. The printed world. *The Economist*, February 10, 2011. Accessed May 5, 2014. http: // www. economist. com/node/18114221.

[142] The Economist. A third industrial revolution. *The Economist*, April 21, 2012. Accessed May 5, 2014. http: //www. economist. com/node/21552901.

[143] Vaezi, M., Seitz, H., Yang, S. 2013. A review on 3D micro-additive manufacturing technologies. *International Journal of Advanced Manufacturing Technology* 67: 1721-1754.

[144] Vayrea, B., Vignata, F., Villeneuvea, F. 2012. Designing for additive manufacturing. *Procedia CIRP* 3: 632-637.

[145] Wang, F., Mei, J., Jiang, H., Wu, X. 2007. Laser fabrication of Ti6Al4V/TiC composites using simultaneous powder and wire feed. *Materials Science and Engineering A* 445-446: 461-466.

[146] Wang, F., Mei, J., Wu, X. 2006. Microstructure study of direct laser fabricated Ti alloys using powder and wire. *Applied Surface Science* 253: 1424-1430.

[147] Wang, F., Williams, S., Colegrove, P., Antonysamy, A. A. 2013. Microstructure and mechanical properties of wire and arc additive manufactured Ti-6Al-4V. *Metallurgical and Materials Transactions A* 44A: 968-977.

[148] Wanjara, P., Brochu, M., Jahazi, M. 2007. Electron beam freeforming of stainless steel

using solid wire feed. *Materials and Design* 28: 2278-2286.

[149] Wu, X. 2007. A review of laser fabrication of metallic engineering components and of materials. *Materials Science and Technology* 23 (6): 631-640.

[150] Xiong, X., Haiou, Z., Guilan, W. 2008. A new method of direct metal prototyping: Hybrid plasma deposition and milling. *Rapid Prototyping Journal* 14 (1): 53-56.

[151] Xue, L., Li, Y., Wang, S. 2011. Direct manufacturing of net-shape functional components/test pieces for aerospace, automotive and other applications. *Journal of Laser Applications* 23 (4): 042004.

[152] Xue, W., Krishna, B. V., Bandyopadhyay, A., Bose, S. 2007. Processing and biocompatibility evaluation of laser processed porous titanium. *Acta Biomaterialia* 3 (6): 1007-1018.

[153] Yang, Y., Janaki Ram, G. D., Stucker, B. 2007. An experimental determination of optimum processing parameters for Al/SiC metal matrix composites made using ultrasonic consolidation. *Journal of Engineering Materials and Technology* 129: 538-549.

[154] Yang, Y., Janaki Ram, G. D., Stucker, B. E. 2009. Bond formation and fiber embedment during ultrasonic consolidation. *Journal of Materials Processing Technology* 209: 4915-4924.

[155] Yang, Y., Janaki Ram, G. D., Stucker, B. E. 2010. An analytical energy model for metal foil deposition in ultrasonic consolidation. *Rapid Prototyping Journal* 16 (1): 20-28.

[156] Zhang, H., Wang, X., Wang, G., Zhang, Y. 2013. Hybrid direct manufacturing method of metallic parts using deposition and micro continuous rolling. *Rapid Prototyping Journal* 19 (6): 387-394.

[157] Zhang, H., Xu, J., Wang, G. 2003. Fundamental study on plasma deposition manufacturing. *Surface and Coatings Technology* 171: 112-118.

[158] Zheng, B., Zhou, Y., Smugeresky, J. E., Schoenung, J. M., Lavernia, E. J. 2008. Thermal behavior and microstructural evolution during laser deposition with laser-engineered net shaping: Part I. Numerical calculations. *Metallurgical and Materials Transactions A* 39A (9): 2228-2236.

[159] Zhu, G., Li, D., Zhang, A., Pi, G., Tang, Y. 2012. The influence of laser and powder defocusing characteristics on the surface quality in laser direct metal deposition. *Optics & Laser Technology* 44: 349-356.

[160] Zou, H., Zhang, H., Wang, G., Li, J. 2009. Rapid manufacturing of FGM components by using electromagnetic compressed plasma deposition. *Progress in Electromagnetics Research Symposium Proceedings*, Moscow, Russia, August 18-21, The Electromagnetics Academy, Cambridge, MA, pp. 1953-1956.

第4章　基于粉末技术的金属3D打印技术

Michael Jan Galba 和 Teresa Reischle

金属材料 3D 打印的应用领域广泛，如航空航天、医疗、模具、汽车、传统工业、日常消费品、原型开发等。随着对 3D 打印能力的逐渐认可，其应用迅速发展。但在未来一段时间内，3D 打印仍不会取代传统加工行业，而是作为传统加工方式（如车、铣、钻、焊接等）的一种补充技术来提高产品质量。例如，由 3D 打印实现零件的近净成型，而其如螺纹、装配、高公差要求区域等最终的功能特征部分仍需要采用传统加工方法进行后处理实现。它也能够通过功能集成降低制造或装配过程上的投入。很多时候，3D 打印产品的价格比传统加工昂贵，但 3D 打印可以通过增加产品的使用寿命来取得成本优势。例如飞机采用 3D 打印零件可以减重，虽然原始制造和验证成本大大高于常规的机械加工方法，但可以通过长期的减少燃油消耗来节省费用。再如，采用格子结构植入物的医疗器械可以节省繁琐的后处理工序，如等离子喷涂、烧结等。格子结构可以以两种方式延长植入物的使用寿命。一种方式是减小刚度较高植入物引起的应力遮挡；另一种方式是通过诱导宿主细胞长入可以提高骨骼和植入物间的界面强度，从而为更好的初始固定和使用非骨水泥植入物提供可能。选择性激光烧结/熔化技术可用生物钛合金 Ti6Al4V 制造出复杂结构的植入物和异性化的植入物。本章主要介绍以激光为能源的选择性激光烧结/熔化技术。

4.1　从快速原型到快速制造

EOS 公司成功的关键是什么？四个重要因素：自由设计-驱动制造、系统持续改进、应用于新领域的新材料开发、向快速制造发展的策略。

EOS 公司创始人兼首席执行官 Hans Langer 博士回顾最初的时期：“不再是缓慢而昂贵的手工生产，我们为第一批客户提供的是全新的原型生产方式。

采用立体光刻来创建复杂的几何形状。宝马集团是我们的第一个用户，我们之间很快取得了信任并建立了合作关系。”（2013，pp. 45~51）

最初，设计必须驱动制造就是 EOS 的主要驱动因素之一，而非其他。工业上需要这种设计驱动制造。计算机上的设计应该能够被制造出来。3D 打印的一大优势是能够制造传统制造方法很难或者几乎不能完成的复杂几何形状。一个由注塑模成型的次表面冷却通道或一个内部要求单独制造和装配的零件就是一个很好的例子。3D 打印非常好的一点就是在设计中加入了特征设计以降低零件的最终成本，而传统工艺加工任何孔、螺纹、锥度、倒角、变壁厚、减重的格子结构都会因增加生产周期而增加零件成本。因此，3D 打印中每个添加的特征设计都可以减少凝固材料量，并因此通过缩短生产周期而节约成本。生产成本在下降，而实现这些设计的可能性在增加。性能的提高使得产品能够或者已经被用于要求非常苛刻的领域，如医疗或航空航天。在高热应力下服役而保持高强度和长期性能已不再是什么难题。

Langer 博士自 20 世纪 80 年代初开始开发激光工业中的一些关键零件。创立 EOS 公司之后，采用立体光刻快速创建原型成为可能。1994 年引进了立体产品线中的第一个商业化系统，它采用 CAD 数据和感光树脂来生产原型。自 1994 年起，激光烧结（2013，pp. 45~51）应用于工业中，这使它成为全球第一家提供立体光刻快速成型和激光烧结的公司。不久树脂基系统的缺点体现了出来，如建模时间长、强度低、手工生产劳动密集、树脂有毒，以及可用的树脂成本高。激光烧结提供了更多的灵活性和功能性。Langer 博士清楚地意识到激光烧结的巨大潜力，在 1997 年做出今后只专注于激光烧结研究的决定。

过去 20 年是 EOS 公司辉煌的产品推出期，下面仅介绍其推出的几款极具代表性的产品。1994 年，在欧洲推出了第一款聚合物基激光烧结系统 EOSINT P350。在过去的几十年里，该系统已数次升级，目前是 EOSINT P396。

1995 年，世界上第一款直接金属激光烧结设备 EOSINT M250 诞生了，它用于注塑成型业的金属工具制造。2004 年，M270 发行，目前它仍是世界上最成功的金属激光烧结系统。最重要的是相较于 CO_2 激光在金属 3D 打印过程中的一些缺点，采用了功率高、实用性强且价格适中的钇-铝-石榴石（Yttrium Aluminum Garnet，YAG）激光。现在 EOSINT M290 和 M400 已有最新改进。

同年，作为第一个在直接造粒过程中用砂子来 3D 打印铸模和铸芯的技术，EOSINT S700 诞生了。随着公司的逐步发展，直到今天其有效技术仍处于领先地位。

直接金属激光烧结技术的诞生成为快速模具制造领域的里程碑。DCP 工艺中，另一个革命性的双扫描头砂系统实现了由应用驱动市场。现在，砂处理

系统的可用版本为 S750。

2000 年，世界上第一个双头高分子烧结系统 EOSINT P700 诞生了。它为用户打开了一个全新的维度空间，不仅是在生产效率、工艺室尺寸、构建速率和工件质量方面，而且还包括建立了新标准的批量零件生产的经济性方面。与此同时，用于熔模和真空浇铸的快速且灵活的模型制造成为可能，特别是汽车、医疗和航空航天行业更需要这样的系统。

2007 年，Formiga P100 成为高度自动化、功能化和质量化的代名词。直到今天，人们仍需要从服务商 FORMIGA-quality 购买零件。紧凑级系统中的电子制造变成了现实。这个系统目前版本 FORMIGA P110 的目标是针对具有复杂几何形状的小批量产品生产，要求是适用于高级消费品或医疗设备以及初始投资较低且周期极短的产品制造。同时，它具有全功能原型制造能力。

2008 年，旗舰系统 EOSINT P800 的问世为制造业开辟了一个全新的空间。这是世界上第一个用于高性能聚合物激光烧结的高温度系统，最高温度达 385℃。该系统基于经过验证可靠性高的 EOSINT P730 设计而成，专用于医疗设备以及航空航天工业领域。

对于激光烧结，仅定期更新系统显然不够，还要对所用材料进行创新。他们明确系统如何进一步发展和如何服务于特殊客户需求。EOS 公司对于材料的研发始于聚合物材料。

第一批客户之一的 Morris Technologies 公司要为当地医疗保健巨头宝洁公司制作器具。正如 Langer 博士（EOS 公司创始人）所指出的：

“在辛辛那提，不仅是宝洁公司，通用电气也关注了这一技术并且开始进行了进一步研究。2007 年，Morris Technologies 公司和通用电气在克赖灵参观了 EOS，并宣布他们正在合作开发一个特殊项目，将在 2012 年由通用航空公开收购 Morris Technologies 公司。”（2013，pp. 45~51）

作为生产制造的转折点，涉入金属 3D 打印的通用电气树立了一个转变模范，因为它第一次创建了一种商业化模式，这比仅提供机器供应的模式要大。这种真正的制造技术的变革促使 EOS 公司原有的发展方向产生潜在变化，指明了公司未来的方向。

“我们意识到像通用电气这样的公司真的在很认真地关注 3D 打印这类制造技术。如果他们很认真，那么我们也需要认真对待，因此要对管理结构进行改革以确保 EOS 公司持续处于 3D 打印应用创新的最前沿。”（2013，pp. 45~51）

Langer 博士这样解释。从原型制造到系列产品制造贯穿了整个公司的历史，这个历史演变可描述为——从定制立体光刻成型系统到激光烧结系统，最终再到砂激光烧结和金属激光烧结。然而直到最近，所有这些系统却常常主要

用于原型制造，但它们过去一直用在一些世界上最具创新力的公司，这些公司已经意识到了 3D 打印作为重要制造工具的巨大潜力。他们意识到这一点时就希望能拥有它。早些年与其他公司的开放合作帮助了 EOS，现在是时候获取自身专长并改变商业基本结构了，正如 CMO 的 Adrian Keppler 博士的解释：

“我与 EOS 公司结识于四年前，当时 Hans 就意识到公司需要朝不同方向发展。从原型机器制造商向产品问题解决者的转变是一个大举动，我们需要不同的思维方式、不同的工具和不同的技术。我们开发的技术大多用于快速原型，但我们的客户可能已经看到了 3D 打印技术规模制造零件的价值。Hans 邀我一起帮助将公司的发展方向转变为以零件生产为重点。我以很多角色在西门子工作了十年，期间的一个收获是一家公司必须能够提供解决问题的方法。我们不卖产品，我们销售的是问题解决方案，包括机器、材料服务，以及前期用于零件设计、工艺模拟、过程检测的软件，后期用于热等静压、热处理、表面精整的软件。基于长期的专业知识，我们可以帮助客户建立这个工艺链，使他们能最大化地利用技术。”（2013，pp. 45~51）

管理组织结构已发生了很多变化，质量主管来自医疗行业，软件主管来自汽车行业，工程主管来自激光加工业。Tobias Abeln 博士两年前加入到 EOS 公司，当时他的工作经验对于一家正在寻求投入真正生产的公司来说是非常宝贵的，正如他说：

“来 EOS 公司之前我从事于机床制造业，在那之前工作在一家生产汽车制造业专用机器的公司。这两个行业都有模块化、可靠化和标准化的方法，这对于每年 365 天、一天三班制生产机器是很有必要的。假如机器用在快速原型制造环境，这些机器在周五下午不运行，这也许不是个大问题，因为机器维护或让机器运转是非常劳动密集的。然而这对于一台生产机器，尤其是当它与其他机床在同一生产层次上竞争生产时，这是不可想象的。”（2013，pp. 45~51）

生产制造思路不再是由 3D 打印实现最大化自由制造，而是利用和适应来自于其他制造技术设定的标准，然后再加上逐层制造的独特优势，正如 Keppler 博士解释的：

“过去，3D 打印用户看到他们的机器生产的零件会说‘这个零件看起来不错，可以用。’现在，他们需要的是现有工艺可得到的正确适合的材料、力学性能甚至微观组织，同时还需要 3D 打印所拥有的自由性。我们现在必须把一些已有技术，如铸造、锻造、铣削，与 3D 打印独有的特性相结合。”（2013，pp. 45~51）

新问题的解决方案取决于三点：进一步优化工艺、提高生产率、每个零件兼具新特征和新材料时降低成本。目前，团队认为重点应该是工艺及与工艺相关的硬件和软件。优化工艺包括降低每个零件最终成本所需的可靠性和速度。除了考虑工艺，材料将提供最大的优势。正如 Keppler 博士解释的：“一旦正确地优化了工艺，人们就将开发新的合金材料，这将赋予 3D 打印独特的优势，但是这要等到一些行业认同 3D 打印是一种真正的制造业技术。”（2013，

pp. 45~51）

在即将到来的在法兰克福召开的欧洲模具展览会（EuroMold），EOS 公司将推出第一台真正体现公司新思路的机器，EOS M400 系统。EOS M400 是一台尺寸为 400mm×400mm×400mm 的金属激光烧结机，它迈出了专用机器能实现高效率生产和生产平台大型化的第一步，EOS M400 代表了 3D 打印批量产品的未来。半自动化工艺特性有助于提高生产效率以及减少生产周期，激光模式将首先是单模 1kW 激光，然后将是与多模激光匹配的四个 200/400W 激光 EOS M400-4。

4.2　基于粉床的 3D 打印系统的功能描述

除了 EOS 公司，还有几个主要生产商的制造系统也采用的是基于粉床的制造工艺。以下词语，如选择性激光熔化（SLM Solution®）、激光快速制造（Concept Laser®）、激光烧结（PhenixSystems®/3D Systems®）、直接金属激光烧结（EOS GmBH®）以及激光熔化（Renishaw®）等指的是相同或相似的工艺。它们以激光为能源来焊接，或更确切地说是重熔铺粉区来制造特定零件。当然，它们都采用专机、曝光参数和专有构建策略来制造构件。因为设备特征差异很大，编者将详述 EOS 工艺，并且描述一些已知差异。

位于德国克赖灵的 EOS GmbH 是一个私营机械制造商，它认为自己是 3D 打印制造业极具实力的解决方案提供商。EOS 金属打印机 M280/290/400 是可以处理不同金属粉末的激光烧结机。可用各种钢、钛合金、镍基超合金和铝合金来生产组件[1]。理论上，这些机器可以加工所有的可焊材料。然而目前可用于加工的、质量高的特殊材料的金属粉末还是有限的。

EOSINT M280（见图 4-1）配备着 200/400 W 的 Nd：YAG-光纤激光器。它具有光束质量高、光束强度高和动力强的优点。

这台激光烧结机由激光器、光学单元、扫描仪、工艺计算机、工艺室和惰性气体循环过滤系统组成。在惰性气体气氛中进行加工（一般是氮气或氩气，也可以是其他大气氛围）。多个传感器用来控制整个工艺过程。标准工业计算机用来控制这些系统。

这台机器应能对各机械零件、监控、扫描模式的计算以及扫描仪/激光通信进行控制。

工艺室的核心是升降系统，由成型台、送粉台和回收台组成。当上层的制造完成后，成型台根据层厚下降，然后在其上再进行下一层的制造。

成型台支撑构件能保证在 Z 向的高度移动，从而得到所需厚度的零件。



图 4-1　EOSINT M280

（数据来源：eos. info）

在支撑构件上装有一个可替换的金属台。这个金属台（通常由与所用金属粉相同的材料制成，或由与其热膨胀系数相似的材料制成）作为基底材料具备两个主要功能：一是作为散热件吸收熔池中高热量；二是作为基底材料与上面打印成型的金属件相结合。该金属台不仅能确定成型件位置，而且能补偿加工过程中的内应力，这种内应力可能会引起成型件弯曲变形或者从平台剥离。之后，将该金属平台和成型件一同从机器上移除。通常要经过低温消应力退火，然后采用线切割或锯切方式将成型件从金属平台上分离下来。将成型件分离后，金属平台通过碾/磨再次变平整就可以重复使用。该金属台也能够制备组合件，例如在平台上先安装一个粗加工成品，仅在其顶部赋予特殊性能。也可通过这种技术对涡轮叶片、燃气轮机注射喷嘴以及其他零件实现修复。

成型台的右边是送粉台（可从上面送粉）。送粉台用于为成型过程提供新的金属粉。金属粉储存在送粉台中，通过成型台上方的铺粉装置送粉。

铺粉装置根据层厚将粉末输送到成型台。成型台的左边是收集台，主要用于收集多余的金属粉和成型过程中的其他杂质（凝固/飞溅）。与成型台相似，几次铺粉后收集台降低（见图 4-2）。

从激光发生器发出的激光束通过光纤进入平行光管，之后进入扩束器（见图 4-3）。

在激光扫描器中有两个偏转镜，用于调整光束并将光束自动定位于粉层。激光束经由 FΘ 透镜聚集（有些系统用 3D 光学扫描镜代替 FΘ 透镜）。该透镜

将激光束聚集在成型区同一高度处的整个表面。因此，光束在整个成型区是连续的，而使一些受影响的部分得到补偿。

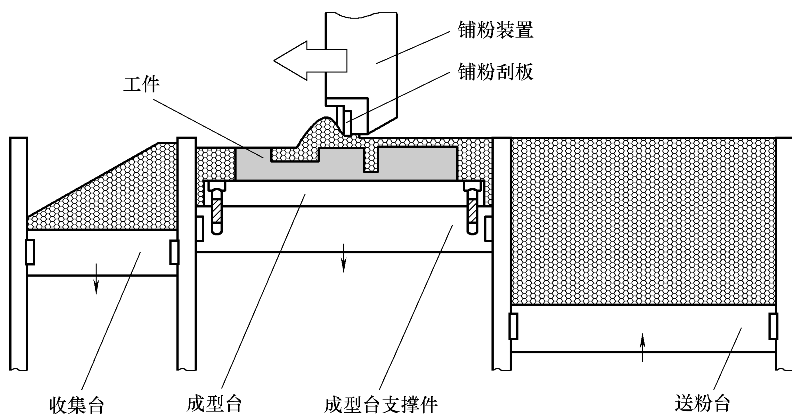


图 4-2　成型过程的功能介绍

（数据来源：EOS Unterlagen）

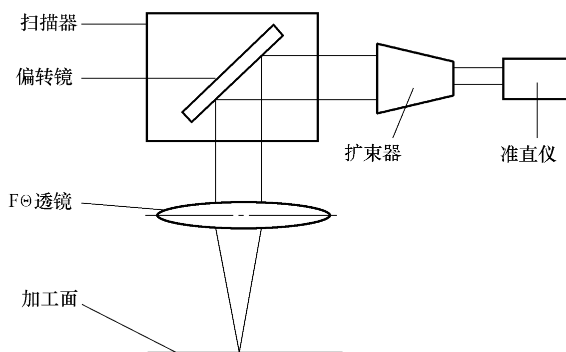


图 4-3　激光光路简图

直接金属激光烧结不是传统的烧结技术。直接金属激光烧结过程中激光输出能量很高，足以将受直接照射的粉层完全熔化并与下层材料实现连接。延用烧结这个词会让人有点误解。早期系统和系列机器系统（如 M250）装配的是二氧化碳激光。当时高功率 Nd：YAG 激光器的性能不是很可靠，并且价格比较昂贵。出于这个原因，二氧化碳激光器被用于对高熔点或者低熔点混合粉末进行烧结。现在，每个粉末颗粒都是构成成型件材料的合金材料或者组成。

直接金属激光烧结过程中，熔池或者粉末的表面温度高于汽化温度。材料汽化，由于处理室中是相对冷的保护气体气氛，汽化的材料瞬间凝固并留在处理室中。因为从熔池中蒸发的或飞溅出的金属凝固体会吸收（以不固定的和不重复的方式）处理室光路中的激光能量，所以必须迅速去除光路中的凝固体。EOS公司在成型平台上方以引入层流方式解决了这个问题。通常，取决于材料/工艺-参数的再循环保护气体使成型过程中产生的杂质物质（凝固物或飞溅）远离熔池，并确保能量持续输入到金属粉末层。如果不注意这个问题，就会导致工艺室加工的成型件的不同区域材料性能（总密度、小孔尺寸分布、力学性能、表面粗糙度）不同，也会影响成型工艺的一致性。为了保证成型质量，需要在工艺室中持续充入少量无污染的惰性气体。该惰性气体通过再循环过滤系统过滤并输入至工艺室。根据材料活性选择不同的气体。例如，化学活性高的钛选择氩气作为保护气体；铝可以选择氩气或氮气作为保护气体；大部分的镍基超合金只能在氩气气氛环境中成型；不锈钢或者钴-铬超合金则在氮气环境下成型。

成型台降低值代表名义层厚，该名义层厚等于预置粉层厚度加上 X。与材料相关，粉体密度比其固体密度低将近50%。由于凝固以及密度增加，X 厚度（大约为层厚的1/2）被加到了名义层厚。成型约10层后，实际层厚会保持平衡因子在1.6~2.0之间。为得出这个值，至少需要对10层进行可靠性说明。

EOS采用一种所谓的硬铺粉技术来实现再制造和零件高密度。由于这个原因，铺粉刮板采用高速钢或二氧化锆陶瓷（材料经过处理）。其优点之一是整个成型过程中层厚不变。因为若刮板比加工材料硬则不易被严重磨损。另一个优点是没有明显的铺粉产生的残留粉体污染。一些机器制造商采用软铺粉技术，如橡胶、硅、碳纤维，它们在成型过程中易被磨损（影响整个成型过程的层厚），也会造成零件和粉末的污染。

硬铺粉的一个缺点是其工艺不像软铺粉那样可以允许失误。因此，在制定工艺参数之初，铺粉能力是一个重要的影响变量。在激光辐照过程中，辐照轮廓有卷曲倾向，从而形成锋利的零件边缘（快速磨损软铺粉装置）。对于硬铺粉工艺，这些锋利边缘被铺粉刮板刮下归集到收集腔中。该过程的剪切力作用在刮板和构件之间。因此，成型台与构件间需要很强的连接。

例如，若没有严格制定工艺参数，则会因为前成型层而导致铺粉粗糙，且影响构件质量。由于相对冷成型工艺采用高能量密度，因此出现了极高的温度梯度。想要实现熔池散热，下层零件需要良好的热传导性。热量积聚会造成成型过程不稳定，最坏的情况则会导致制造事故，也会导致表面粗糙度差，最好的情况是增大孔隙度。一般来说，相比于固体材料，粉体的热导性很差。事实

上，由于粉末之间是气体，粉末更像是一种绝热体。熔池有两种散热方式：在基板上连一个固体和使用支撑构件。

局部的高温度梯度导致了内应力的产生，从而引起零件变形。为了消除内应力，大多数材料在成型完成后需要在炉中进行热处理。通过加热工作平台或粉床，或是在一定程度上改变激光辐照方式来降低零件的内应力。

成型件在粉层上逐层成型直至达到 Z 向高度。成型过程是全自动化的，不需要机器操作员监管。成型结束后，未用粉末从处理室中移出并通过一个简单的筛粉工艺直接回收利用。筛选出的粉只需再次充入机器就可以再使用了。筛粉工艺对于清除剪切颗粒、飞溅或凝固颗粒以获得再次成型需要的干净粉体而言非常重要。筛粉工艺可以分为设备自动内部粉末处理工艺和外部粉末处理工艺。外部粉末处理通常采用传输模块提取设备中的粉末，或者用筛网和回填模块筛出大部分粉体。这些模块也可以经过整合加入到系统中。对很多应用来说，由于材料改变或者批量粉末的控制问题，可能存在的交叉污染是使用内部粉末传输的一个缺点。然而，目前所有的解决方法都存在比较明显的优缺点。所以本章的中立思想并不是要阐述某一种方法比另一种方法好。

Arcam AB 公司的电子束熔炼技术（见图 4-4）是与激光金属粉末成型极其相似的一种技术。电子束熔炼技术用电子枪取代激光作为能源来实现 3D 打印。基本原理与激光 3D 打印基本相同，只是工作气氛和加工温度不同。最直接的差异是电子束熔炼技术在高真空环境中进行操作。大多数情况下，与激光 3D 打印相比，电子束熔炼技术对粉末层的加热温度更高，接近材料的熔点。电子束在粉层表面选择性扫描，并提高最终扫描能量从而熔化金属粉。现今对比而言，电子束熔炼技术是一种补充性的工艺。过去，电子束熔炼技术的一大优点是成型效率高，缺点是成型件表面粗糙。然而，随着设备不断更新换代，电子束熔炼技术在成型件表面粗糙度改善方面有了很大的提高。另一方面，随着高能激光和更优化的辐照方式的采用，激光 3D

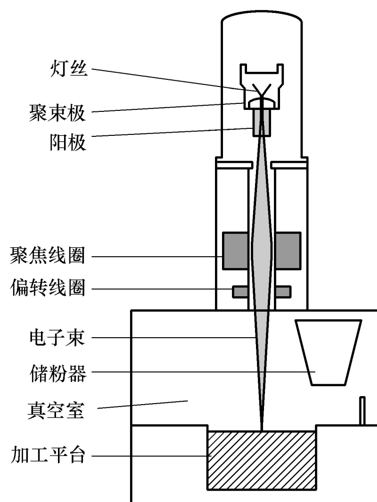


图 4-4　电子束熔炼技术原理

（数据来源：www. calraminc. com/services. htm）

打印的生产效率提高了。但一个主要的差别仍然存在。由于工作温度高，电子束熔炼技术成型件的残余应力更小。

以下是电子束熔炼技术与激光 3D 打印相比的缺点：

1）粉末烧结成块，并且零件需从未熔化的金属粉中取出。

2）需要一定的抽真空时间和严格的真空抽取工艺。

3）加热和冷却时间增加了设备周转时间。

4）细节分辨率比激光 3D 打印差。

5）重复操作有偏差。

EBM 与激光 3D 打印相比的优点如下：

1）具有更小的内应力。

2）一次工艺过程可以成型多个构件。

3）减少了激光 3D 打印所需的支撑构件。

尤其是在构件内部将烧结粉末与预置件成型在一起是个技术挑战，因为激光 3D 打印过程中需将未熔粉体从构件中清除。最后，选择哪一种技术常常取决于具体应用，而且需要慎重考虑。

4.3　一般过程

3D 打印过程从虚拟 CAD 文件到构件成型包含以下步骤：

第 1 步：建立 CAD 文件。

第 2 步：标准镶嵌语言（STL）转换为分层文件。

第 3 步：文件导入到机器。

第 4 步：构建过程。

第 5 步：移出。

第 6 步：后处理。

图 4-5 所示为 3D 打印技术的一般工作流程。第一步将 3D STL 模型切片提取出 2D 分层数据。这些分层数据上传到相应的 3D 打印设备，就可以加工相应的零件了。

4.3.1　CAD 文件

所有的零件都需要建立一个 CAD 模型。这个 CAD 模型将被转换为以三角形网格划分来描绘零件外部形状的 STL 文件（见图 4-6 右图）。这是转换分层文件的基础。

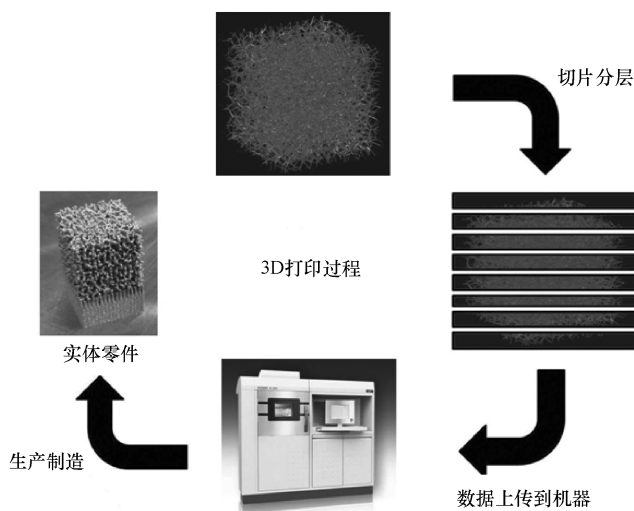


图 4-5　3D 打印的功能顺序



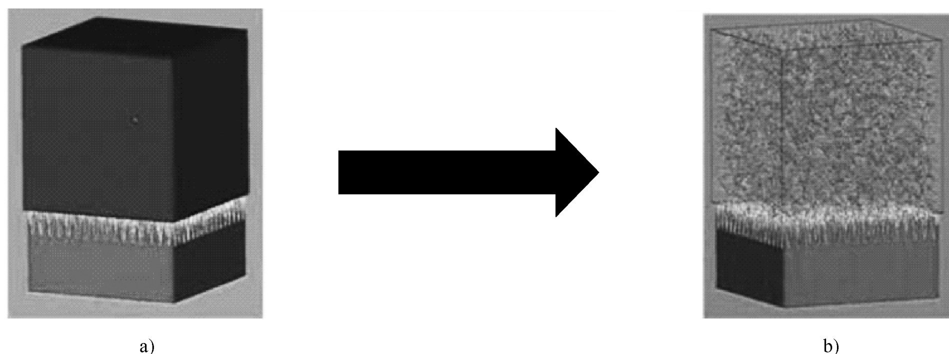
图 4-6　左图为常规 CAD 文件，右图为由三角形网络构成的 STL 文件
（数据来源：Gibson，I. et al.，*Additive Manufacturing Technologies*，*Rapid Prototyping to Direct Digital Manufacturing*，Springer-Verlag，2010）

4.3.2　STL 转化为分层文件

要实现成功制造，首先必须在计算机上准备好建模数据。采用 STL 文件来进行这一准备工作。这种文件格式特别适于进一步转换为分层文件。第一，需要检查几何结构的表面缺陷。这意味着要修复三角形划分中的如倒三角形或孔这样的潜在错误。这对于防止切片过程产生问题十分重要。

EOS 公司采用比利时鲁汶 Materialise 公司的 Magics 软件准备数据，但其他软件的解决方案也是可用的。这一程序为在虚拟构件平台放置零件和加工简单

几何形状提供了可能性。其一项重要的功能是可生成支撑结构（见图 4-7）。



a)　　　　b)

图 4-7　支承结构示例

a）有支撑结构的设计空间　b）梁架格子结构构件

这些支撑结构由 Magics 转件中的 EOS 特殊模块自动生成，建模后可以修改。这些结构由独立辐照的线简单填充而成（见图 4-8）。可能要调整一些支撑结构参数，例如栅格间距、分片区和已知的强度极限等。

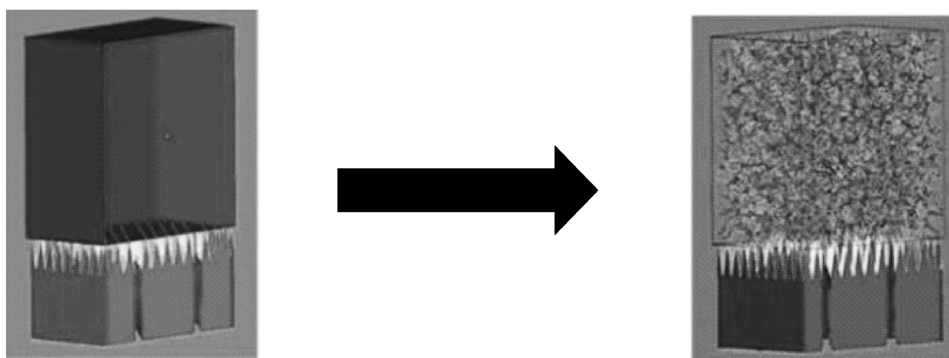


图 4-8　支撑结构扫描间距

这些调整对于单独修改具有格子结构的支撑构件是很必要的。重新铺粉时，高作用力从铺粉机臂转移到建造部分。在支撑结构和模型间要有一个适当的连接变化。另一方面是要无破坏地去除格子结构和构件台中的支撑。

使用 EOS 快速成型工具来生成分层文件。文件分层后，应检查导出文件以核对分层的正确性。对于支撑结构（见图 4-9）和格子结构（见图 4-10），应在硬盘上写入两个不同的分层文件。这对于分配不同的曝光策略是必不可少的。

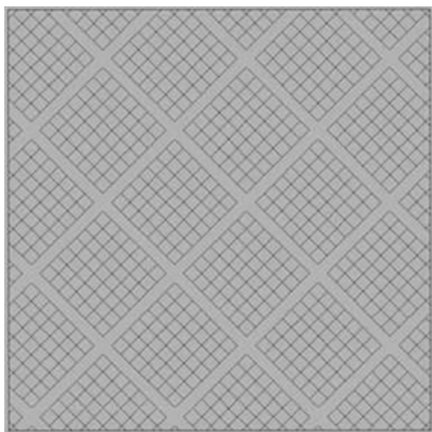


图 4-9　立方体支撑结构切片文件

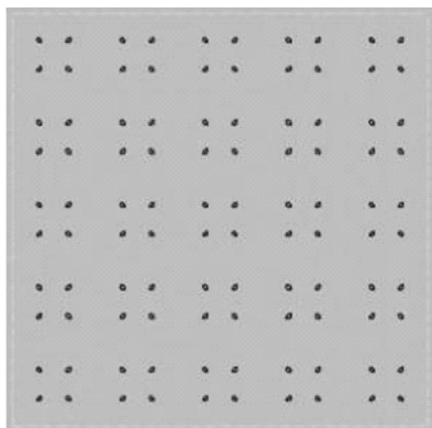


图 4-10　格子结构切片文件

4.3.3　文件导入到机器

分层后，所有必要的文件需被加载到设备计算机中。分层文件被上传到进程软件 PSW/EOSPRINT 并定位在虚拟构建平台（见图 4-11）。这项工作可以离线进行，然后直接导入设备计算机中。

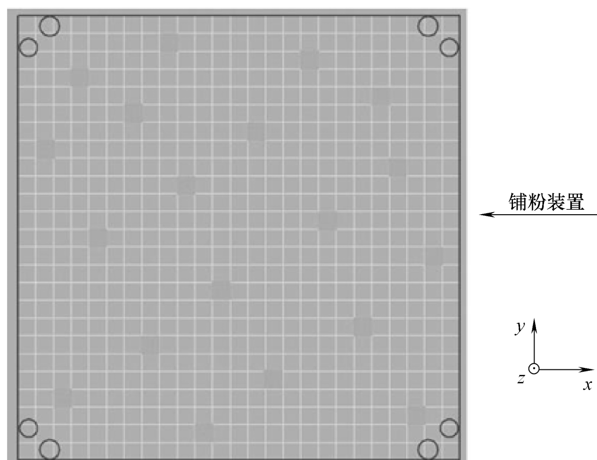


图 4-11　虚拟构建平台

4.3.4　构建过程

大多数情况下，设计零件的制造过程是自动化过程，并且激光烧结机可以

在很大程度上不受任何监督地进行工作。

操作员只需要确保构建过程有足量的粉末。制造过程开始后，这有利于监测前几层的曝光。必须确保已填充进足够的粉末，并确保对前几层的再铺粉行为是无误的。

图 4-12 所示为支撑结构的曝光过程实例。

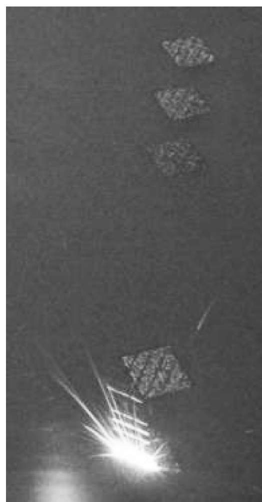


图 4-12 曝光过程实例

4.3.5 后处理

之后，需要清洁零件并移除连接的支撑结构。另一个工艺是去除嵌入粉末，对此，有以下几种方法：

1）使用压缩空气。

2）采用不同介质进行喷丸处理。

对于喷丸处理，喷丸介质尺寸很重要。它要足够小以致不会堵塞格子结构或零件的内部通道。目前格子清洁的其他后处理步骤还有干冰冲击和超声波清洗等。

4.4 激光参数

激光特性包括平均功率、光束直径、光束发散角、波长和频率。对于加工应用，激光输出质量、输出功率、波长宽度、时间/空间相干性、光束发散角大小都很重要。这与激光的聚焦能力相关。

高斯光束因为发散角很小，所以对于大多加工应用而言它是最好的光束形式。理论情况下的激光束正是如此，但现实中经常会出现偏差。原因可能是其较高的横向振荡模式。由于振幅干涉以及激光介质的不均匀放大，可能形成部分重叠和辐射（见图 4-13）。

实际的激光束具有更高的发散性。原始光束经透镜聚焦后，激光束直径大于高斯光束直径。为了补偿这种效果，需要降低功率和辐射率。

高斯光路（见图 4-14）显示了光路和大部分影响因素。

1. 光学特性

（1）激光功率 P（单位：W） 激光功率不是定值而是可变的。激光功率值的大小由用户决定。目前激光器的最大输出功率是 400W，某些激光器的功率也可达 1kW。

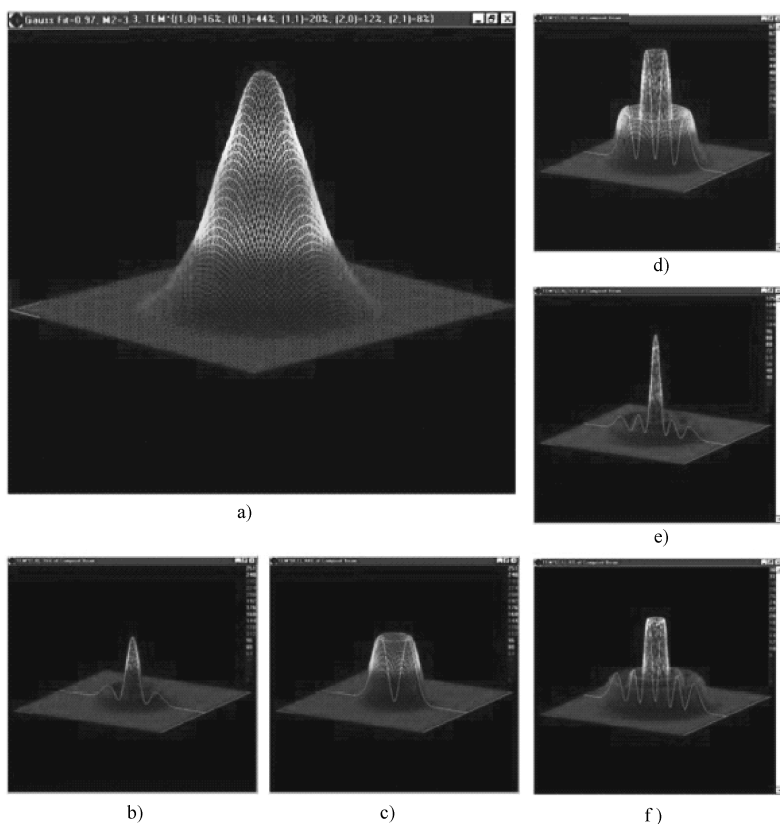


图 4-13　光束特性

a）高斯拟合 0.97　b）TEM_{10}　c）TEM_{01}　d）TEM_{11}　e）TEM_{20}　f）TEM_{21}

（数据来源：http：//www. laserfocusworld. com/articles/2008/04/beam-characterization-camera-based-sensors-characterize- laser-beams . html）

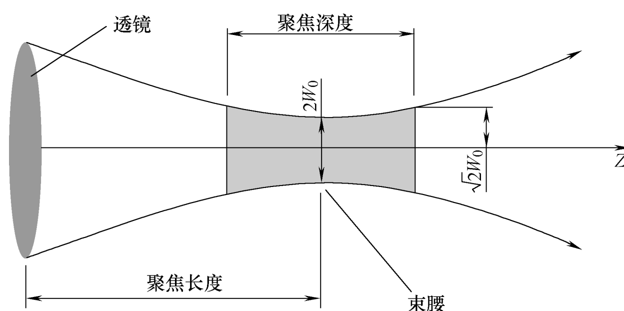


图 4-14　激光束参数

（数据来源：Boyan，B. D. et al.，Titanium-Bone Cell Interface. *Titanium in Medicine*，D. Brunette et al.，eds.，Berlin，Germany，Springer，562-579，2001）

（2）发射波长 λ（单位：nm） 发射波长就是辐射的波长，由受激的激光介质发出。EOS 激光器的发射波长为 1070nm，是个定值。

（3）发射谱线宽度 Δλ（单位：nm） 激光谱线宽度就是光谱宽度。这是由激光自身特性决定的，与用户无关。

激光谱线宽度为 3. 5～5nm。

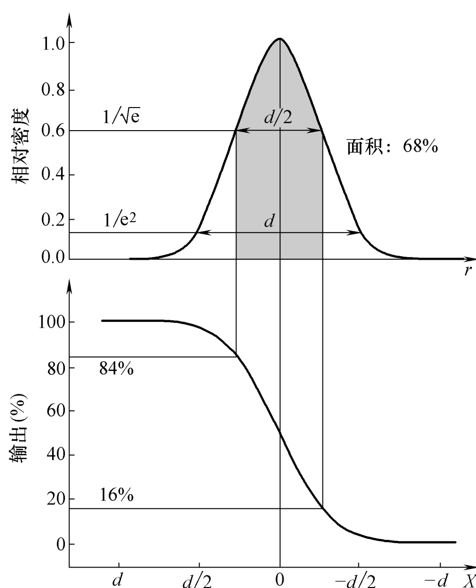


图 4-15 光束直径的定义

（数据来源：www. laser-journal. de，Strahlqualität von Lasern）

2. 光的输出（见图 4-15）

（1）光束直径 W（单位：mm） 光束直径 W（见图 4-16）就是激光束腰的直径。光束直径通常定义为光束半径的两倍。它是未经聚焦的激光束的直径[8]。

（2）聚焦光束直径 W_f（单位：μm） TEM_{00} 模激光束的聚焦光束直径 W_f 随着距束腰处的距离 z 的增大而增大。因此，当 $z=0$ 时，光束直径最小，称为 W_f（见图 4-16）。可以通过下式计算[6]：

$$W_f=\frac{f(\lambda M^2)}{D}\times\frac{1}{2\pi} \tag{4-1}$$

（3）光束发散角 Θ（单位：mrad） 光束发散角（见图 4-17）是根据发散角度定义的发散率值。除了在高斯光束中取处于 $1/e^2$ 峰值强度处对应的点的

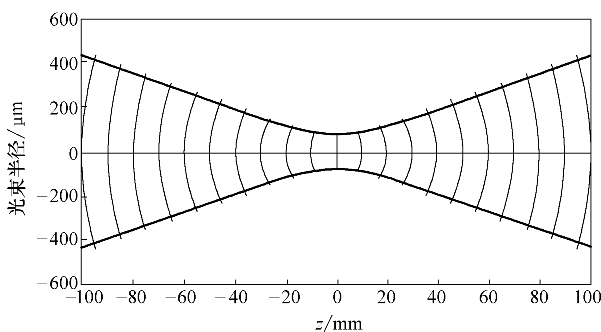


图 4-16　光束半径

（数据来源：http：//www. rp-photonics. com/gaussian_beams. html）

角度作为发散角之外，还可以采用半高全宽发散角。在高斯光束中，采用后者定义的发散角是由高斯光束半径确定的半发散角的 1. 18 倍（见图 4-17）。

半发散角可以用下式来计算[6]

$$\Theta_0 = \frac{\lambda}{\pi W_0} \tag{4-2}$$

式中　λ——波长；

W_0——束腰半径。

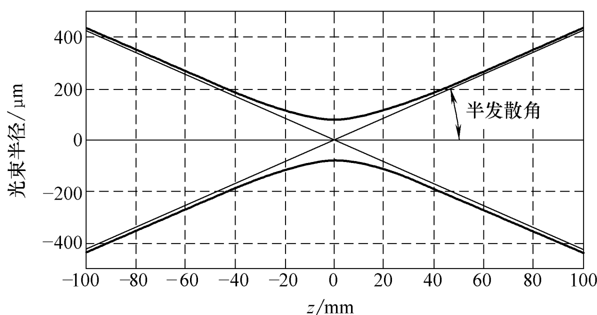


图 4-17　光束发散度的定义

（数据来源：http：//www. rp-photonics. com/gaussian_beams. html）

（4）光束质量 M^2　光束质量定义为一定条件下聚焦的激光束的集中程度，可用下式来计算

$$M^2 = \frac{1}{K} \tag{4-3}$$

$$1 \leqslant M^2 \tag{4-4}$$

用以下参数量化光束质量：

1）光束参数积（BPP）。

2）质量因子 M^2（理想值1）[6]。

3）质量因子 M^2 的倒数，K[6]。

$$K=\frac{\Theta_0 W_0}{\Theta W}=\frac{\lambda}{\pi \Theta W} \tag{4-5}$$

$$0 \leqslant K \leqslant 1 \tag{4-6}$$

式（4-4）和式（4-6）代表着 M^2 和它的倒数的有效范围。

（5）瑞利长度 Z_R（单位：mm） 光束的瑞利长度或瑞利范围指的是在这一位置处光束半径增大为$\sqrt{2}$倍。可以由下式来计算[6]

$$Z_R=\frac{\pi W_0^2}{\lambda}=\frac{W_0}{\Theta_0} \tag{4-7}$$

（6）光束参数积 q（单位：mm · mrad） 光束参数积（Beam Parameter Product，BPP）定义为光束半径（束腰位置处的测量值）与光束半发散角的乘积。可以由下式计算[6]：

$$q=W_0\Theta_0=\frac{\lambda}{\pi} \tag{4-8}$$

BPP 常用来说明激光束的质量。BPP 值越大表示激光束质量越差（见图4-18）。

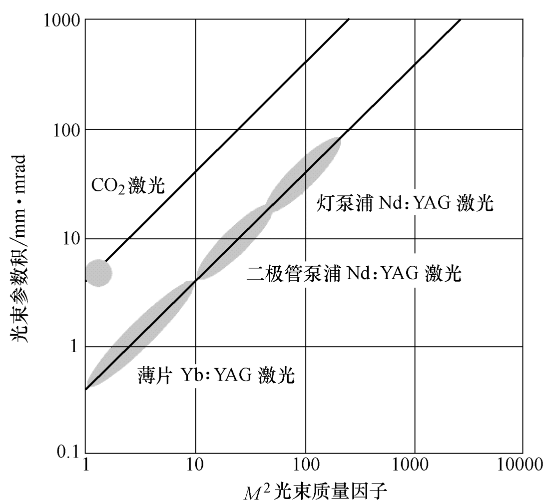


图 4-18 不同激光的光束参数积和光束质量因子

（数据来源：http：//www. rp-photonics. com/gaussian_beams. html）

（7）Z 向偏移 Z　Z 向偏移定义为与激光输出功率相关的激光焦点位置的补偿量。这是由热-光效应造成的。激光功率增大，激光焦点位置越靠近于透镜（见图 4-19）。

为形成标准的且可重复再现的数据，焦点的 Z 向位置根据 10%的输出功率和 100%的输出功率测量而得。二者之差代表了 Z 向偏移的范围。可允许 1.7mm 的 Z 向偏移差量。

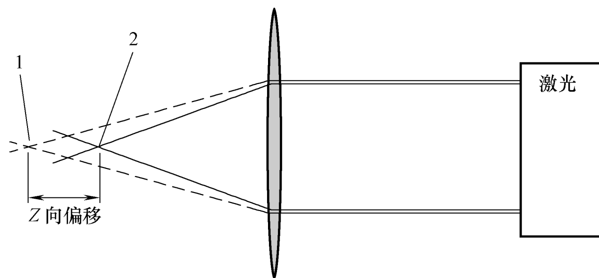


图 4-19　激光光路的 Z 向偏移

1—200W（100%）的焦点位置　2—20W（10%）的焦点位置

（数据来源：eos. datasheet）

4.5　植入物或生物医疗器械的特殊要求

植入物是由一种或多种材料制成的置于身体内的医疗器械，它全部或部分地埋入体内或上皮细胞中。

如果由于年龄、疾病、意外导致自然组织再生能力差或无法再生时，就需要采用这些医疗器械，但它们不具备再生的先天能力特征。需采用生物相容材料制造这些植入人体内的植入物。对于这些医疗器械，有必要采用非活性材料。这些材料通常要与生物系统相互作用。

植入物通常要具有高的生物功能性。这意味着，在生物系统中的一个或多个功能间，它必须能达到可交换性。为实现最佳效果，植入物材料和替代组织的理化特性应最大程度地达到协同。一个关键的问题是事实上自然组织是个生命系统。考虑到这个因素，植入物应具备再生功能。

对负荷医用器械，作用力应以生理方式施加。因此，要确保骨骼，特别是植入物和骨骼间的切割边缘位置处骨骼的完整性。由于与母体的生理刚度不同，大多数的缺陷出现在这个过渡区。通过模拟切割边缘的机械应力也证实了

应力遮挡效应。植入物的不利因素是会出现高剪切应力。

骨骼和植入物间的过渡通常由骨水泥，如聚甲基丙烯酸甲酯来完成。骨骼和植入物直接连接是为了避免采用骨水泥。植入物若具有高的表面积体积比就可以优化骨骼和植入物的相互作用。根据文献报道，要使骨细胞实现向内生长，理想的方法是植入物形成特殊多孔表面。这是成骨细胞定植的一个重点。骨细胞向内生长增加了医用器械和骨骼之间的强度，也避免了由应力遮挡而导致的骨骼退化。这种连接加强了耐久性。植入物和周围骨骼的模量不匹配会导致骨骼的应力遮挡。它最终会导致骨吸收，并且也是植入物松动的主要原因之一，这就需要采用痛苦的修复手术。孔隙尺寸是影响骨骼向内生长的决定性因素之一。

有研究证明，当孔隙尺寸为 5~20μm、20~50μm 和 50~200μm 时可达到较好的效果。本书中，孔隙度为 50~200μm 试样的总强度最高。几个对比研究表明，支撑直径为 300μm 时可以增强骨化作用。

骨头是一种类似复合材料的材料。其力学性能同材料一样，由内、外性能和形状、结构，以及材料的性能所决定。骨设计是种自然设计过程，它主要受负荷条件的引导，通过优化选用最少量的多孔材料来承受这些负荷。

骨芯由优质骨松质框架构成。这个框架外覆着一层变壁厚的骨皮质。因为它依据承载条件优化得非常好或者简单表述为骨骼承载不会超过其设计值，所以说骨骼是复合材料的极好代表。

影响强度、刚度的一个重要因素是骨骼的矿物质含量。此外，骨骼密度甚至孔隙的增加也很关键。典型的弹性模量为 10~24GPa。这个值是骨皮质和骨松质组织的值。骨松质框架的刚度与孔隙成指数关系。该值范围很宽，约为 10~2000MPa。固态金属医疗器械的弹性模量甚至大于 100GPa，这一值远大于骨骼的弹性模量值。不同的刚度值表示骨骼的承载条件不同。原则上，载荷因骨骼的显著不同而改变，植入物可减弱骨骼中的大部分应力。这种减弱作用叫作应力遮挡，通常对由植入物造成的过渡载荷效果更明显。依据载荷条件，骨骼结构改变或退化。

刚度低的植入物有益于防止骨吸收。刚度降低、小弹性变形、固态金属医疗器械的迟滞现象都会降低植入物的耐久性。由于医疗器械和骨骼之间可能会产生相对运动，要求骨骼快速向内生长并且二者达到稳定连接。这种情况下，骨化程度会受影响，并且组织和植入物之间形成了弱连接，这显然不够且无法实现有效矿物质化。为使骨骼和植入物达到生物相容以及实现界面的有效连接，它们的表面通常都涂敷了羟磷灰石。

4.6 Ti6Al4V

EOS 公司的 Ti64 是一种可根据不同领域来选择不同特性的材料。其组织结构中的两相比例起着至关重要的作用。钛合金按两相比例（α-Ti：β-Ti）划分为不同种类（见图 4-20）。

钛合金稳定剂分类见表 4-1。

α-稳定剂含量高的合金具有良好的强度、抗蠕变性能、焊接性、低温性能。与此相反，β-稳定剂会产生低温脆性（见图 4-21）。

Ti6Al4V 是最常见的工业合金材料，其化学成分见表 4-2。

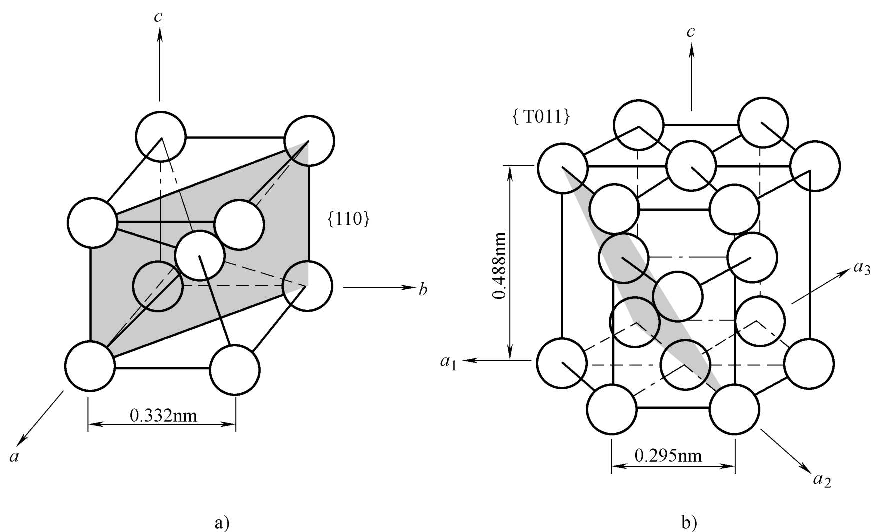


图 4-20　不同相组成的钛的微观结构和主滑移面

a）β-钛 krz　b）α-钛 hdp

表 4-1　不同种类的稳定剂

α-稳定剂	β-稳定剂
铝(Al)	钼(Mo)
锡(Sn)	铁(Fe)
锆(Zr)	钒(Va)
氧(O)	铬(Cr)
氮(N)	铌(Nb)

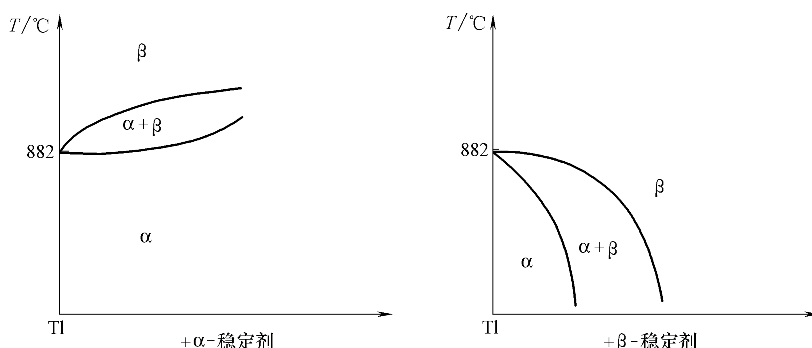


图 4-21 由允许元素引起的 α-β 相变的可能影响

表 4-2 ISO 5832-3：1996 规定的 Ti6Al4V 化学成分

元 素	含量(%)
铝	5.5~6.75
钒	3.5~ 4.5
铁	最大值 0.3
氧	最大值 0.2
碳	最大值 0.08
氮	最大值 0.05
氢	最大值 0.015
钛	余量

(来源：DIN ISO 5832-3：1996，Implants for surgery—Metallic materials，Part 3：Wrought titanium 6-aluminium 4-vanadium alloy，August 2000)

由于钛表面具有氧化层，钛合金具有优异的耐腐蚀性。该材料具有低密度、高强度的特性。Ti64 常作为航空航天和医疗等行业的轻质高强度材料使用[10]。

EOS Ti6Al4V 合金的力学性能见表 4-3。该材料因其良好的生物相容性，常用作医疗植入物，例如膝盖、臀部和其他关节。生物相容性指的是材料在特定应用中表现出来的适应宿主反应的能力。对于生物材料有特殊的性能要求，如耐腐蚀性、生物相容性、生物粘附性和良好的力学性能。

表 4-3 由 EOS 数据表截取的 EOS Ti6Al4V 力学性能

密度/(g/cm^3)	抗拉强度/MPa	弹性模量/GPa
4.41	1230±50	110±10

4.7 多孔结构的标准

对用于医疗器械的格子结构的力学性能所进行的调整，同样也适用于轻量零件。

采用格子结构和泡沫芯夹层结构都是有利的，可以增加混合材料的质量刚度比。

影响三维格子结构和多孔结构力学性能的主要因素是相对密度（ρ_{rel}）[11]，它是多孔材料与原材料密度之比[12]，见式（4-9）。

$$\rho_{rel} = \frac{\rho^*}{\rho_s} \tag{4-9}$$

式中 ρ_{rel}——相对密度（%）；

ρ^*——多孔材料的密度（g/cm^3）；

ρ_s——原材料的密度（g/cm^3）。

由于缺乏前制造工艺，构建优良多孔结构往往是随机的，比如泡沫。内部结构的影响往往受限于相对密度。随着最新制造技术的产生，可以制备出密度、支撑分布、形状、刚度和灵活性等都可控的精细内部结构。缺点是，每部分的成本通常较高，但工艺细节的附加价值可以弥补这些增加的制造成本。

最简单形式的格子结构是个壳体或设计空间。它由框架结构填充，采用单元设计或者镶嵌设计。最好的情况是框架结构有固定的横截面。这就是为什么可以用分析来描述它的线弹性行为[13]。

力学性能主要取决于连接处的横截面、数量和支撑物形状。

这个参数与相互作用在某一节点上梁的数量相对应。在有 12 根梁的三维结构中，只有拉伸力和压缩力，没有弯矩。

主拉伸结构比主弯曲结构更有效且具有更高的强度。

值得注意的是，拉伸结构在达到屈服点后会失效。相比较之下，弯曲泡沫可应对更高的应变[14]。

载荷在杆内传递，各单元可采用变截面方式进一步优化。对于六方单元，仍可采用该种分析方法。在节点处需要更多的材料来提高结构的有效性。格子结构优化设计的原则是加工和骨整合的可行性（见图 4-22）。

大多数分析方法只考虑单个单元。但考虑几个单元间的相互作用更重要。对于这种情况，有限元分析（Finite Element Analysis，FEA）就会被采用[16]。采用这些方法，在兼顾如泊松比等性能时对网格进行优化。

此外，可以比对不同载荷条件下的单元，可以通过相对密度来定义与其有

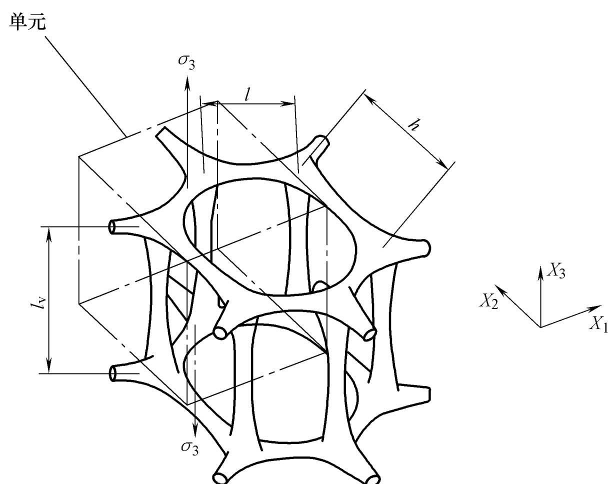


图 4-22 柱状结构的六边形模型
（数据来源：Kim，H.，*Inte. J. Mechan. Sci.*，43，S1027-S1060，2001）

关的力学性能。研究表明，高孔隙率的结构可能会由于屈曲而失效，而相对密度高的材料可能会由于屈服而失效。

4.8 多孔结构的设计

有很多不同的设计多孔结构的方法，它们各有优缺点。大多数方法的缺点是耗时且需要大型计算机的运算。

兼顾可重复性和经济性来设计制造多孔结构很重要。

不同的制造过程简要描述如下：

1）钛渣。

2）纤维沉积。

3）组织工程。

4）电子束熔炼成型。

5）直接金属激光烧结。

钛渣烧结首次使得用于医疗器械的开放式多孔结构的设计制造成为可能。

预置支撑物填充了所创建的多孔结构，缺点是制造中会损耗模型。这些模具由蜡打印机打印而成。每个工艺过程需采用不同的形式，因而是种昂贵且耗时的方法。

一种制造工艺是纤维沉积。这种工艺下挤压出的是混合粉末粘结剂。成型

件的厚度通常小于 100μm。挤压出混合物并不代表该工艺的完成，还需进行烧结，该工艺可提高其强度。

另一种制造工艺是被称为直接金属激光烧结的 3D 打印工艺，金属粉末层被激光逐层选择性熔化。优点是设计几乎不受限制。

可用的制造工艺还包括选择性激光熔化和激光直接制造。这些都是有竞争力的技术，但原则上使用方法相同。

4.9 格子结构的设计

随着市场的快速发展，出现了越来越多的软件供应商，如 Materialise metal structure、Simpleware 和 Uformia 等。本章将采用两种不同软件 Netfabb® 和 Within Enhance 来设计格子结构。

4.9.1 Netfabb 软件设计格子结构

采用位于卢普堡的 Netfabb 公司的有着 3S 模块的 Netfabb Studio 专业软件（4.8 版）来构建格子结构。用户界面如图 4-23 所示。

操作程序原则为采用单元填充和切割设计空间（见图 4-24）。

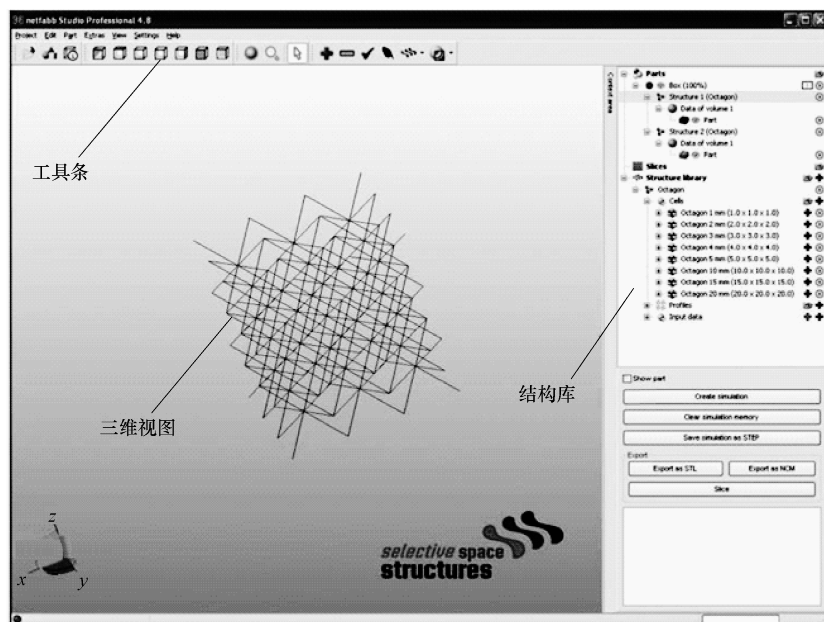


图 4-23　Netfabb 的用户界面

第一步是以 STL 文件加载设计空间。如果没有可用的模型，则需创建一个简单的几何图形。第二步是使用所需的单元。为此，可以使用默认单元或用户创建的新单元。单一元素，如杆或板，可通过该方式创建也可定位和分布于细胞内。对于杆，需额外创建并指定多边形的二维横截面。另外，创建骨小梁时，STL 文件可以像微 CT 扫描松质骨一样上传到单元中。首先，指定单一基本单元的单元尺寸和杆的厚度。随后，用该单元填充设计空间。可以使用不同的基本单元增加设计空间的多样性。同时也要定义构建过程的层厚。分配指定后，保存数据并导出 SLI 文件。

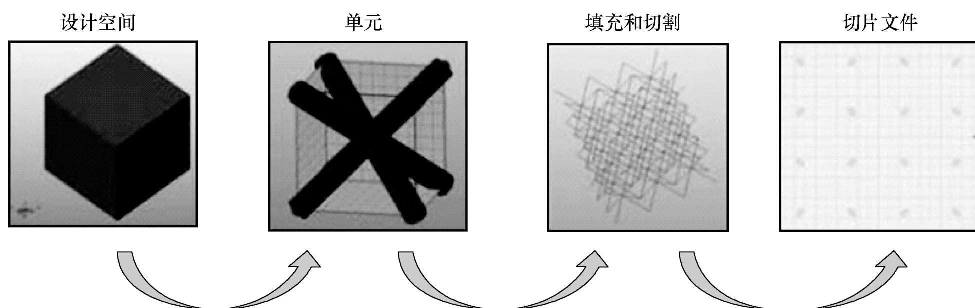


图 4-24 Netfabb 生成格子结构

由 Netfabb 创建所有单元格。这些单元格都由杆组成。第一个是有着金刚石晶体形状的菱形单元（见图 4-25）。

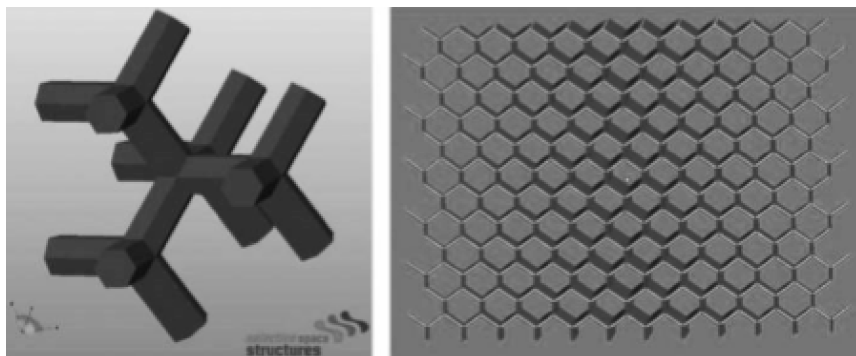


图 4-25 菱形单元

菱形单元经 90°旋转叠加即可创建为一个十二面体结构（见图 4-26）。此外，由斜杆构成的简单立方结构为八边形结构（见图 4-27）。

为研究特殊格子结构的特性，创建了只在垂直面上有杆的单元。水平杆由

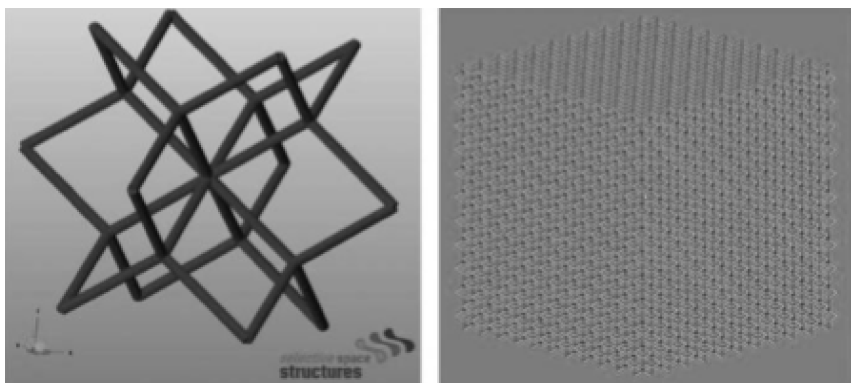


图 4-26　十二面体单元

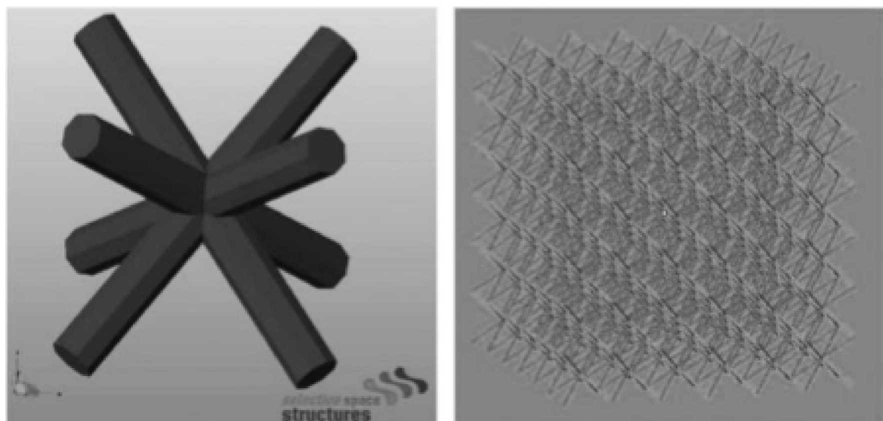


图 4-27　八边形单元

于完全置于粉床中而不利于直接金属激光烧结工艺。基于此原因，采用只有垂直杆和斜杆的六方结构。然而，这些单元的各向异性是一个缺点。

4.9.2　Within Enhance 软件设计格子结构

也可采用 Within Enhance 软件设计格子结构，Within Enhance 软件界面如图 4-28 所示。这个软件专用于优化轻质零件。它可用于通过设计格子尺寸、形状、厚度和密度来增强零件。改进后的三维零件不仅将对轻质组件进行优化，也会改善刚柔性。采用 Within Enhance 软件的一大优势是可以通过插值算法创建不规则晶格结构[17]。

Within Enhance 软件中嵌入了一个提供有限元求解器的 Strand7®，可用于

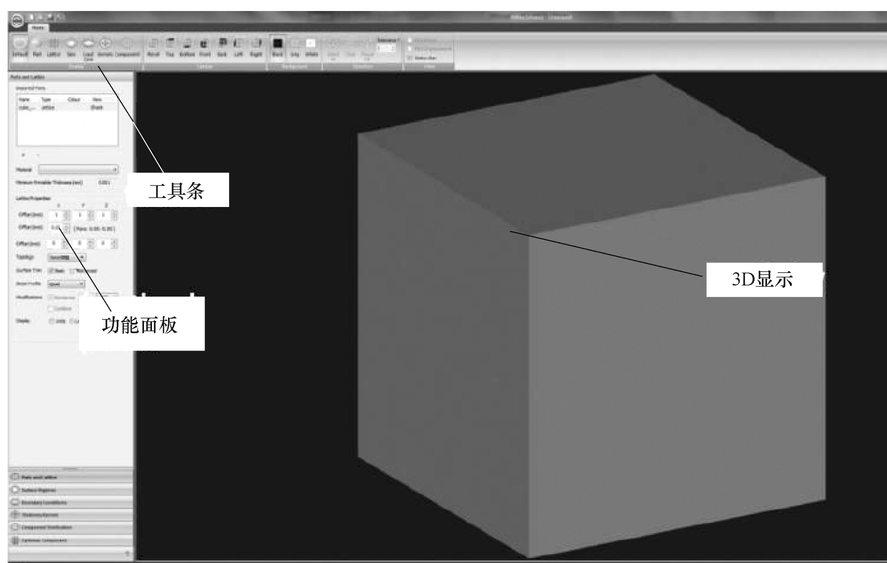


图 4-28 Within Enhance 软件界面

验证已改装零件的特性。

Within Enhance 的功能区用来完成以下功能：

1）以 STL 格式显示多个 3D 零件。

2）创建用于 3D 零件的不同种类和尺寸的格子结构。

3）创建用于加载 3D 文件的不同厚度的膜结构。

4）采用厚度内核，定义不同密度的格子结构和膜结构。

5）依据适用的加载条件对 3D 零件相关的格子结构、膜结构、边界条件、厚度内核和优化性能进行有限元模拟和优化。

创建梁架格子立方结构的过程主要为以下三步：

1）图 4-29 所示为创建梁架格子构件的第一步。该立方结构文件以 STL 格式上传至 Within Enhance 界面。该界面的有限元等三角划分网格用来创建已确定的孔隙尺寸和杆。

2）第二步是定义格子结构参数（见图 4-30）。需要修正孔隙尺寸和杆厚。可以单独修正每一个因素使得某一细节初步达到最高水平。

3）将已定义的格子结构赋予相关值后，就可以创建立方结构了。预览功能可实现对已定义参数的初步概览，也可以进行宏观检查。

定义所有参数后（见图 4-31），构件就可以导出为 STL 文件了，并保存为与设计空间无关的新文件形式。

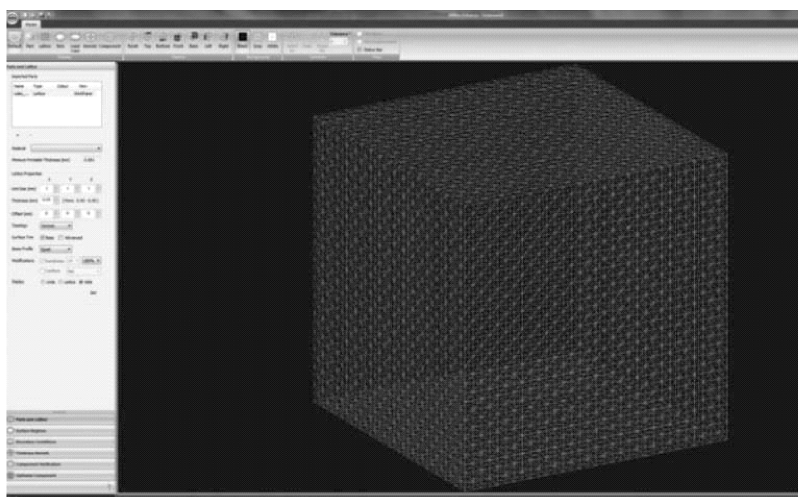


图 4-29　第一步：STL 文件表面网格划分

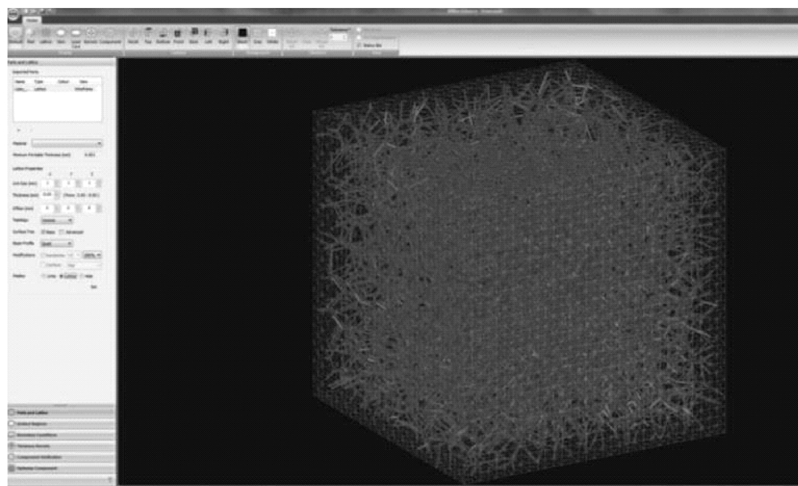


图 4-30　第二步：定义了参数的梁架格子结构

立方结构的体积为 1000mm^3，可以通过下式计算[18]

$$V=a^3 \tag{4-10}$$

式中　V——体积；

a——边长。

立方结构的体积

$$V=10\times10\times10\text{mm}^3=1000\text{mm}^3$$

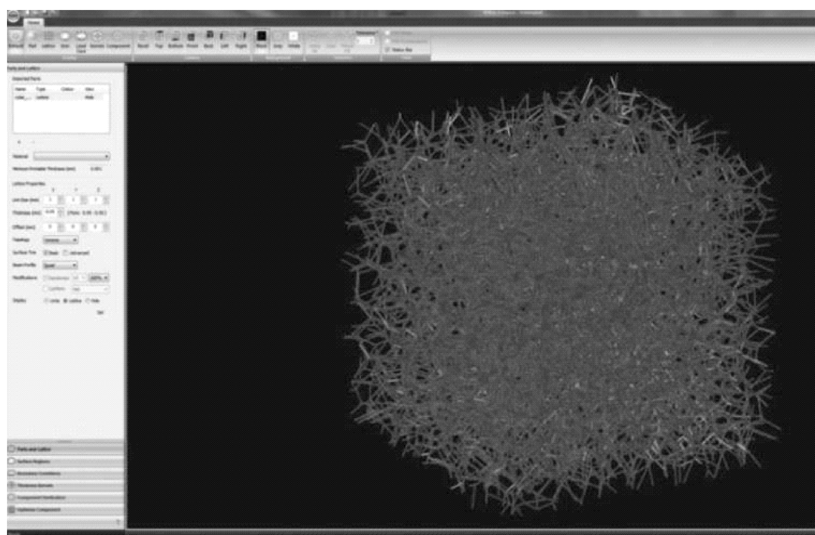


图 4-31　第三步：创建定义了尺寸和参数的立方格子结构

采用 Magics 创建的设计空间的边长 a 为 10mm（见图 4-32）。

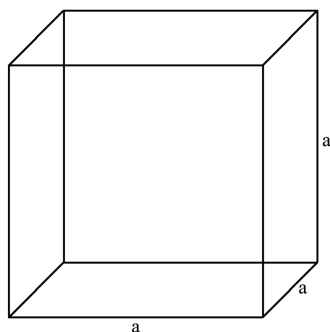


图 4-32　立方结构示例

孔径尺寸取决于实际需求，通常为 300～1350μm（见图 4-33）。采用不同的孔径尺寸可获得不同的力学性能。表 4-4 是所有的可用项。

目前杆的最小尺寸约为 200μm，它定义了杆的厚度，与孔径尺寸不同，在整个构件中这一厚度尺寸是个定值。

这个软件的独特之处是其厚度内核功能。这些厚度内核可以在设计空间中创建变密度格子结构。

表 4-4　不同类型的梁架格子结构

梁架格子结构序号	设计空间/mm³	孔径尺寸/μm	杆厚/μm
类型 1		300～700	
类型 2		450～1250	
类型 3	立方结构 10×10×10	600～1400	200
类型 4		115～1725	
类型 5		1350～2025	

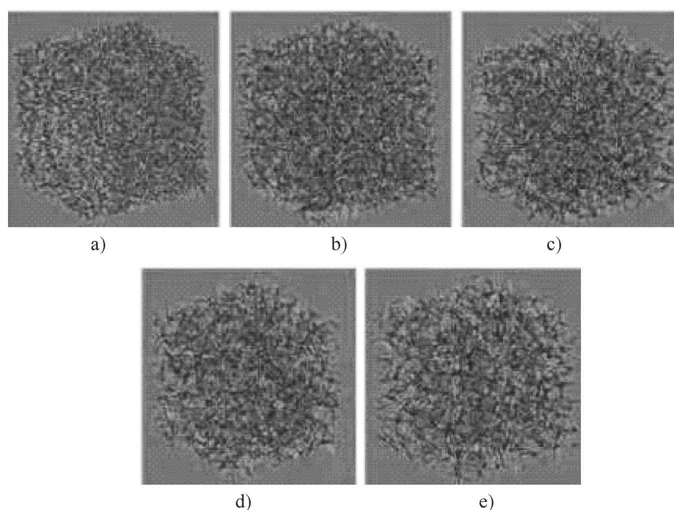


图 4-33　不同密度的梁架格子结构

a）类型 1　b）类型 2　c）类型 3　d）类型 4　e）类型 5

不同类型厚度内核的设计空间的示例如图 4-34 所示，高亮区是不同密度的设计空间。

在图 4-35 创建的模型中可见不同杆的差异。立方结构的上部、中部、下部的厚度较大；较薄部分位于较厚部分之间。

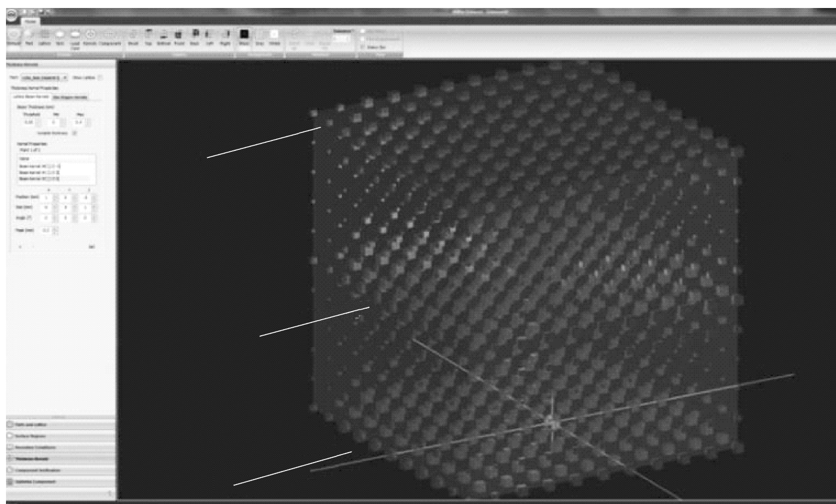


图 4-34　采用厚度内核的例子

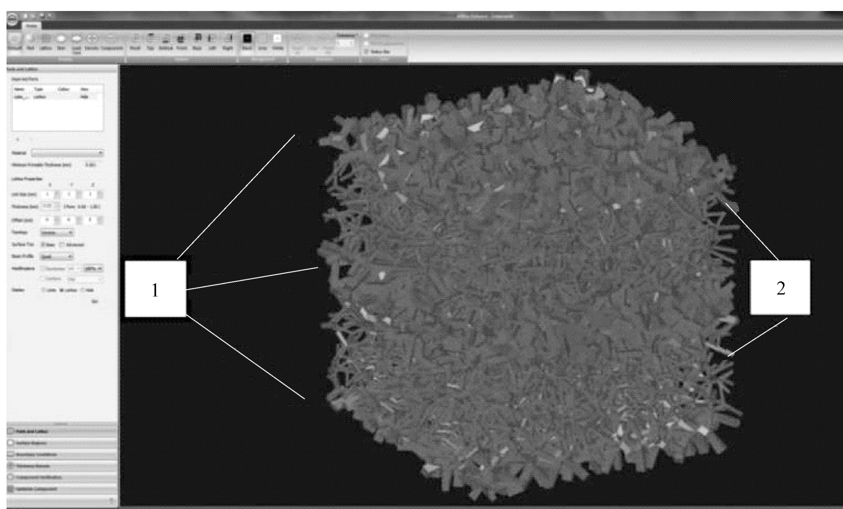


图 4-35　采用厚度内核的梁架结构

1—厚度内核部分　2—无厚度内核部分

4.10　工艺过程的影响因素

目前所有研究表明，激光烧结是种复杂的制造工艺。正因如此，必须要研究考察该工艺的影响因素（见图 4-36）。

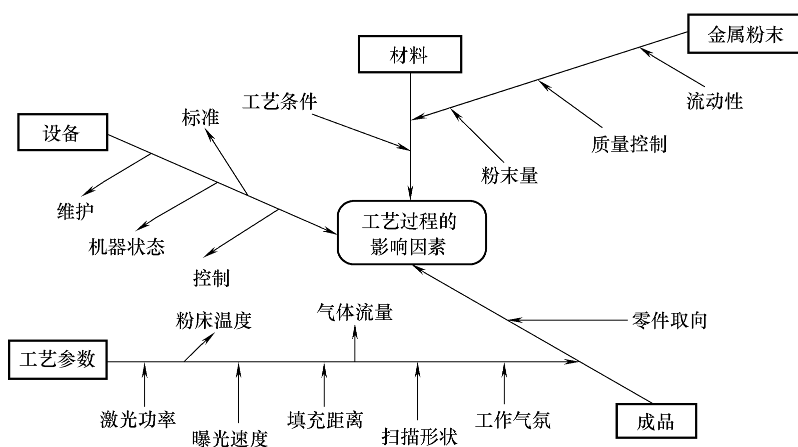


图 4-36　主要影响因素

主要影响因素都是些工艺参数，影响力学性能和微观组织的工艺参数

如下：

1）激光功率（P）；

2）曝光速度（v）；

3）填充距离（h）；

4）扫描形状；

5）工作气氛；

6）粉床温度；

7）气体流量。

上传至机器的层片文件以层片堆叠方式描绘零件轮廓。每个3D打印设备的曝光原理都不同。下面将详细阐述各种不同的曝光原理。

4.10.1 曝光

零件的任一层在曝光过程中，激光束在粉床表面移动。零件轮廓曝光和层内结合区域的填充曝光是不同的。

1. 零件轮廓曝光

轮廓曝光过程定义了后续的几何形状，默认光束形状使用高细节分辨率，从而形成最佳表面性能。每一层的零件轮廓由多边形预定。

2. 层内结合区域的填充曝光

轮廓层内填充要形成固化层。默认优先采用快速加工和最佳强度固化每一层内部曝光区域。该过程中，激光束以平行路径（填充路径）在零件横截面移动，移动过程中激光能量不变。

4.10.2 固化区

曝光过程中，在激光束周围形成了一个熔融金属粉末固化区（见图4-37）。

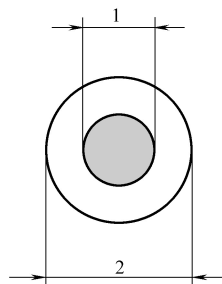


图4-37 固化区示意图

1—激光束直径 2—加工区直径

零件要达到尺寸精度，则曝光期间必须要考虑固化区尺寸。该尺寸与所用材料及曝光类型有关。在工艺软件的不同位置采用激光束偏移量可以补偿尺寸偏差。这些修正值不断累积。

4.10.3 束偏移

1. 轮廓曝光时的束偏移

曝光期间，如果激光束中心沿零件的名义轮廓移动，那么零件轮廓就会因

激光束固化区域半径而扩大。激光束偏移补偿了外形轮廓的扩大，它将激光束移动路径的中心内移（见图 4-38）。

2. 层内结合区域曝光时的束偏移

曝光期间，束偏移规定激光束中心的移动路径为名义轮廓内移一定量（见图 4-39）。

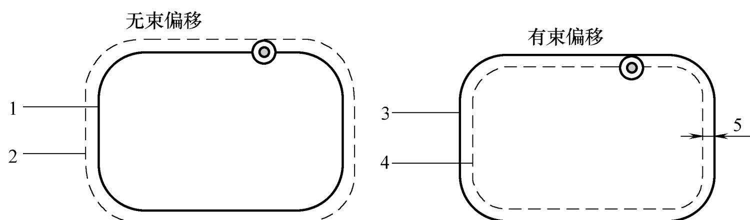


图 4-38　有无束偏移的曝光

1—名义轮廓　2—实际轮廓　3—名义轮廓（=真实的轮廓）　4—激光束路径的中心　5—束偏移

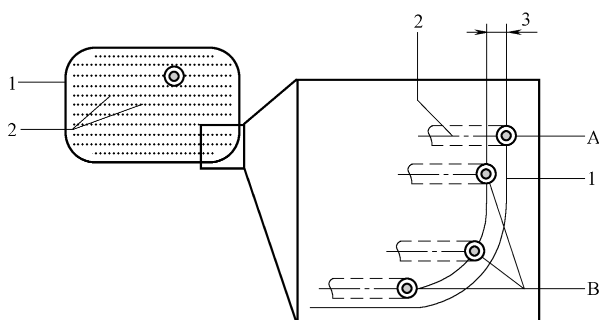


图 4-39　曝光原理

1—名义轮廓　2—激光束路径的中心　3—束偏移　A—无束偏移　B—有束偏移

3. 特殊材料的束偏移修正

提高零件尺寸精度的束偏移作用取决于材料的固化区域尺寸。EOS 公司规定了特殊材料的不同束偏移值。

4. 特殊零件的束偏移修正

如果某些特殊用途的零件要具有特大或特小尺寸，则可通过特殊零件的束偏移值而实现。修正值默认为 0。当修正值为正值时，在零件内部产生轮廓偏移。当修正值为负值时，可获得加大尺寸零件。

5. 由曝光参数修正束偏移（曝光编辑模块）

曝光参数的束偏移规定了各个曝光过程的偏移量。外轮廓和相关边界的默

认值为 0。不同机器的同一曝光参数将获得同种结果。

4.10.4　基本曝光类型 ChessRotLx

曝光类型中，ChessRotLx 曝光是以方形和间隔的形式。首先，相同曝光方向的所有方形以规定顺序曝光；然后，其他方向的所有方形曝光；最后，间隔区曝光。

填充时，相对于下一次曝光，每一层的方形和间隔区旋转 67°（见图 4-40）。

零件中方形的排布总是相同的，即便零件产生位移，方形的排布也不会发生改变。方形之间是未曝光的间隔区。整个表面全部以方形形式曝光之后，间隔区快速曝光。在此工艺过程中，激光束扫描零件的整个宽度区域。

方形和间隔的重叠部分的宽度设置在工艺软件中完成。

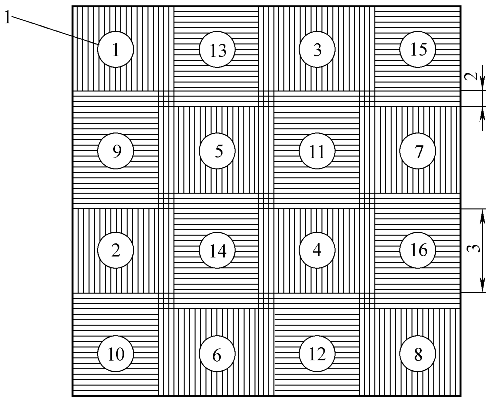


图 4-40　ChessRotLx 曝光原理

1—曝光顺序　2—间隔　3—方形

在不同层间使得 *X* 方向和 *Y* 方向都形成偏移也是可能的（见图 4-41）。

4.10.5　基本曝光类型 Contours

Contours 曝光类型的轮廓根据几何形状来曝光和优化。

工艺软件对待曝光轮廓和已曝光轮廓进行比对，已曝光轮廓（对照轮廓）位于待曝光轮廓下面的特定层中。如果待曝光轮廓或零件轮廓。

1）恰好处于对照轮廓通道之上，则外形或零件外形采用标准曝光参数值来曝光。

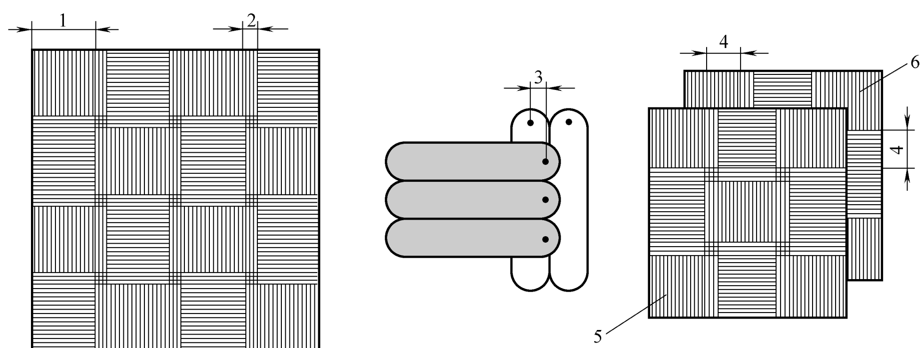


图 4-41　ChessRotLx 曝光原理的变形

1—方形宽度　2—间隔宽度　3—重叠区　4—偏移量　5—第一层、第三层、第五层　6—第二层、第四层、第六层

2）在对照轮廓通道所围区域之内，则外形或零件外形采用 OnPart 曝光参数值来曝光。

3）超出对照轮廓通道而位于金属粉末上，则外形或零件外形采用 Downskin 曝光参数来曝光（见图 4-42）。

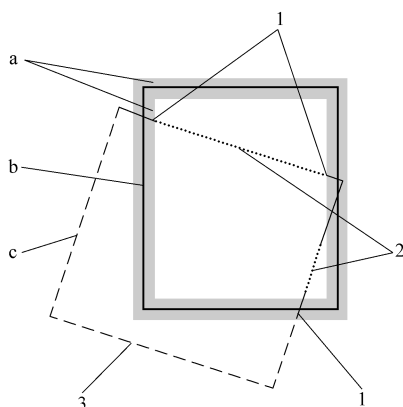


图 4-42　上表层和下表层

a—通道　b—对照轮廓　c—待曝光轮廓　1—标准　2—OnPart　3—Downskin

4. 10. 6　基本曝光类型 SkinCore

SkinCore 曝光类型将零件分为外表区和内质区。外表区和内质区可采用不同的曝光类型，这样可以在缩短构建时间的同时同样可以获得可靠的零件

（见图 4-43）。

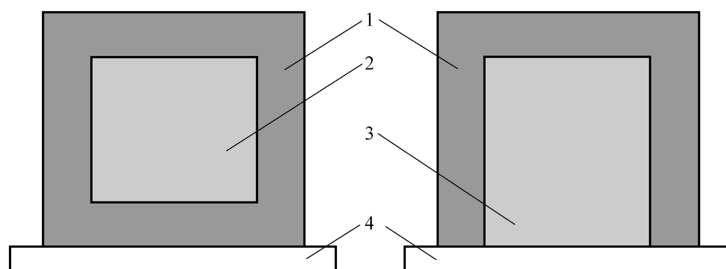


图 4-43　SkinCore 曝光

1—外表　2—内质　3—内质扩展至构建平台　4—构建平台

4.10.7　基本曝光类型 SLI-HatchLx

SLI 文件中包含了这种曝光类型规定的曝光需求。

4.10.8　基本曝光类型 UpDownStripesAdaptiveLx

UpDownStripesAdaptiveLx 曝光类型由上下、条纹和 Lx 组成。

填充区的这些条纹在下次曝光前相对于前一层旋转 90°。

1. 上下

对于每一待曝光层，工艺软件检测该待曝光层下面的区域是否已曝光或待曝光，并检测是否有重叠区。

1）上表层：待曝光区域位于不需曝光区域之上。

2）内表层：待曝光区域位于一个待曝光区域或已曝光区域之上或之下。

3）下表层：待曝光区域位于非曝光区域之下。

4）内表层重叠：处于内表层区域、上表层区域和下表层区域之间的待曝光区域，可以单独曝光来提高相邻区域的结合程度（见图 4-44）。

2. 条纹

内表层区域以条纹形式曝光（见图 4-45）。

3. Lx

内表层区域在每层交替出现，然后在下一层以双倍曝光深度来曝光（见图 4-46）。

4.10.9　基本曝光类型 UpDownStripesAdaptiveRotLx

UpDownStripesAdaptiveRotLx 曝光类型与 UpDownStripesAdaptiveLx 曝光类型

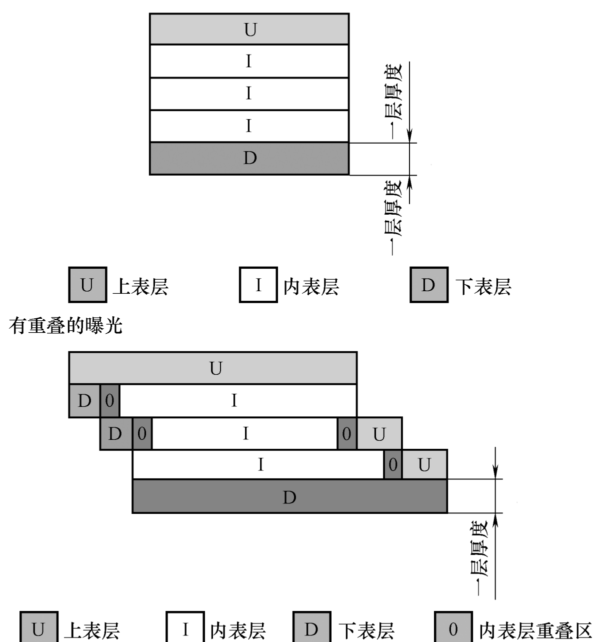


图 4-44　上表层和下表层的描述

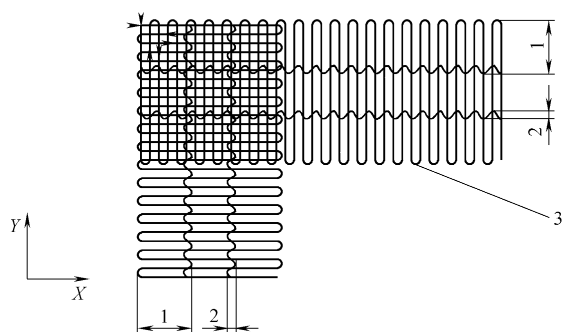


图 4-45　条纹曝光

1—条纹宽度　2—条纹重叠　3—激光束路径中心

不同，它每一层的填充条纹在下次曝光前旋转 67°。

UpDownStripesAdaptiveRotLx 是源于参数模块初始值的曝光类型。

1. 曝光类型-默认-直接零件

曝光类型-默认-直接零件用于制造复杂零件，如齿轮、蜗轮等。它包括几个外表区和内质区的曝光子类型。

2. 曝光类型-默认-直接工具

曝光类型-默认-直接工具用来制造用于注射成型、压铸成型等的工具。它包括几个外表区和内质区的曝光子类型。

3. 曝光类型-默认-外部支撑

曝光类型-默认-外部支撑用于曝光支撑结构。对于有着大型悬臂的零件，在构建过程中，这些支撑结构是必不可少的。

4. 曝光类型-默认-外表-直接零件

曝光类型-默认-外表-直接零件用于曝光直接零件应用时的零件外表面。

5. 曝光类型-默认-外表-直接工具

曝光类型-默认-外表-直接工具用于曝光直接工具应用时的零件表面。

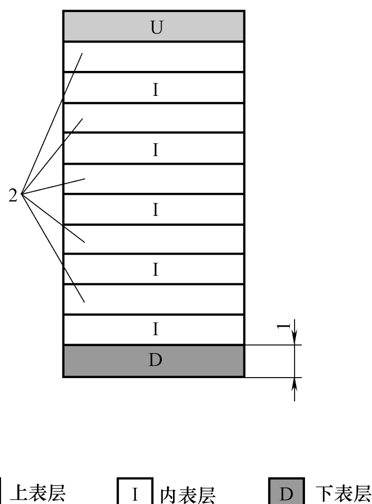


图 4-46　交替层

1—层厚　2—未曝光区（交替区）

6. 曝光类型-默认-后轮廓

曝光类型-默认-后轮廓用于零件填充曝光之后的再曝光。

7. 曝光类型-默认-前轮廓

曝光类型-默认-前轮廓用于零件填充曝光之前的预曝光。

4.11　结语

作为一种相对较新的工艺（与传统制造相比），3D 打印仍面临着需要被工业界认可的挑战。人们还很难想象 3D 打印组件的力学性能可与传统制造组件相比。3D 打印的标准还没被制定出来。但随着时间的推移，对该工艺的普遍接收和认同程度将会不断提高。近来，随着 3D 打印产品应用于一些要求严苛的行业，如航空航天和医疗行业，这种工艺的认知度得到了显著提高。

参考文献

［1］ Gebhardt, A., *Generative Fertigungsverfahren*, *Rapid Prototyping—Rapid Tooling—Rapid Manufacturing*, 3. Auflage, Germany, Hanser Verlag, 2007.

［2］ EOS Unterlagen. EOS documentation（non-public）.

[3] N. , N. www. calraminc. com/services. htm.

[4] Gibson, I. , Rosen, D. W. , Stucker, B. , *Additive Manufacturing Technologies*, *Rapid Prototyping to Direct Digital Manufacturing*, Germany, Springer-Verlag, 2010.

[5] N. , N. http://www. laserfocusworld. com/articles/2008/04/beam-characterization-camera-based-sensors-characterize-laser-beams. html.

[6] Boyan, B. D. et al. , Titanium-Bone Cell Interface. *Titanium in Medicine*, D. Brunette et al. (eds.), Berlin, Germany, Springer, 2001, pages 562-579.

[7] N. , N. www. laser-journal. de, Strahlqualit? t von Lasern.

[8] N. , N. http://www. rp-photonics. com/gaussian_ beam. html.

[9] DIN ISO 5832-3: 1996, Implants for surgery—Metallic materials, Part 3: Wrought titanium6-aluminium 4-vanadium alloy, ISO standard, August 2000.

[10] N. , N. http://www. ifw. tu-bs. de/ifw/deutsch/lehre/fachlabore/titanlabor. pdf.

[11] Gibson, L. J. et al. , *Cellular Materials in Nature and Medicine*, Cambridge, Cambridge University Press, 2010.

[12] Gibson, L. , Ashby, M. F. , Cellular Solids. 2. Auflage, Germany, Cambridge University Press, 199.

[13] Chen, J. , Fracture analysis of cellular materials: A strain gradient model. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 46 (5), 1998, pages 789-828.

[14] Deshpande, V. , Foam topology: bending versus stretching dominated architectures. *Acta Materialia*, 49 (6), 2001, pages 1035-1040.

[15] Kim, H. , A morphological elastic model of general hexagonal columnar structures. *International Journal of Mechanical Sciences*, 43 (4), 2001, pages S1027-S1060.

[16] Alkhader, M. , Vural, M. , Mechanical response of cellular solids: Role of cellular topology and microstructural irregularity. *International Journal of Engineering Science*, 46 (10), 2008, pages 1035-1051.

[17] *Within Enhance Technical Manual*, For version 3. 2, London, Within Technologies, 2011.

[18] Stöcker, *Taschenbuch der Physik*, 5. korrigierte Auflage, Germany, Verlag, Harri Deutsch, 2007, page 371.

[19] Wintermantel, E. , Ha, S. -W. , *Medizintechnik mit biokompatiblen Werkstoffen und Verfahren*, 3. Auflage, Germany, Springer-Verlag, 2001, pages 5-8.

[20] Huiskes, R. et al. , The relationship between stress shielding and bone resorption around total hip stems and the effects of flexible materials. *Clinical Orthopedics and Related Research*, (274), 1992, pages 124-134.

[21] Cheah, C. et al. , Development of a Tissue Engineering Scaffold Structure Library for Rapid Prototyping. Part 1: Parametric Library and Assembly Program. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 21 (4), 2003, pages 302-312.

[22] Frenkel, S. R. et al. , Bone response to a novel highly porous surface in a canine implantable

chamber. *Journal of Biomedical Materials Research. Part B, Applied Biomaterials*, 71（2）, 2004, pages 387-397.

[23] Ha, S., Werkstoffe in der Medizintechnik—Einleitung. *Mediztintechnik*, 5. Auflage, E. Wintermantel, S. Ha（eds.）, Berlin, Germany, Springer-Verlag, 2009, page 189.

[24] Cheah, C., Hayes, W., The compressive behaviour of bone as two—phase porous structure. *Journal of Bone and Joint Surgery*, 59（7）, 1977, pages 954-962.

[25] Karageorgiou, V., Kaplan, D., Porosity of 3D biomaterial scaffolds and osteogenesis. *Biomaterials*, 26（27）, 2005, pages 5474-5491.

[26] Seemanm, E., Modeling and Remodeling. *Principle of Bone Biology*, Volumes 1, 3, J. P. Bilezikian et al.（eds.）, Amsterdam, the Netherlands, Academic Press, 2008, pages 3-28.

[27] Morgan, E. F., Bouxsein, M. L., Biomechanics of Bone and Age—Related Fractures. *Principle of Bone Biology*, Volumes 1, 3, J. P. Bilezikian et al.（ed.）, San Amsterdam, the Netherlands, Academic Press, 2008, pages 29-51.

[28] Rho, J., Mechanical properties and the hierarchical structure of bone. *Medical Engineering & Physics*, 20（2）, 1998, pages 92-102.

[29] Rho, J. Y. et al., Young's modulus of trabecular cortical bone material: Ultrasonic and microten sile measurements. *Journal of Biomechanics*, 26（2）, 1993, pages 111-119.

[30] Turner, C., The elastic properties of trabecular and cortical bone tissue are similar: results from two microscopic measurement techniques. *Journal of Biomechanics*, 32（4）, 1999, pages 437-441.

[31] Li, X. et al., Fabrication and compressive properties of Ti6Al4V implant with homeycomb—like structure for biomedical applications. *Rapid Prototyping Journal*, 16（1）, 2010, pages 44-49.

[32] Ryan, G. et al., Fabrication methods of porous metals for use in orthopedic applications. Biomaterials, 27（13）, 2006, pages 2651-2670.

[33] Shah-Derler, B. et al., Gewebe. *Medizintechnik*, 5. Auflage, E. Wintermantel, S. Ha（eds.）, Berlin, Germany, Springer-Verlag, 2009, page 175.

[34] Turner, T. et al., A comparative study of porous coatings in a weight-bearing total hip-arthroplasty model. *Journal of Bone and Joint Surgery*, 68（9）, 1986, pages 1396-1409.

[35] Zhang, L. C. et al., Manufacture by selective laser melting and mechanical behaviour of a bio-medical Ti-24Nb-4Zr-8Sn alloy, *Scripta Materialia*, 2011.

[36] Sumner, D. R., Galante. J. O., Determinants of stress shielding: Design versus materials versus. interface. *Clinical Orthopedics and Related Research*,（274）, 1992, pages 202-212.

[37] Vamsi Krishna, B. et al., Engineered porous metals for implants. *JOM*, 60（5）, 2008, pages 45-48.

[38] Kienapfel, H. et al., Implant flxation by bone ingrowth. *The Journal of Arthroplasty*, 14

(3), 1999, pages 355-368.

[39] Ha. S., Wintermantel, E., Biokompabilität Keramischer Werkstoffe. *Medizintechnik*, 5. Auflage, E. Wintermantel, S. Ha (eds.), Berlin, Germany, Springer-Verlag, 2009.

[40] Kooistra, G., Compressive behaviour of age hardenable tetrahedral lattice truss structures made from aluminium. *Acta Materialia*, 52 (14), 2004, pages 4229-4237.

[41] Harrysson, O. L. et al., Direct metal fabrication of titanium implants with tailored materials and mechanical properties using electron beam melting technology. *Material and Biological Issues*, ASTM STP 1272, S. A. Brown, J. E. Lemons (eds.), Germany, American Society for Testing and Materials, 1996, pages 136-149.

[42] Sigmund, O., Tailoring materials with prescribed elastic properties. *Mechanics of Materials*, 20 (4), 1995, pages 351-369.

[43] Christensen, R., Mechanics of cellular and other low-density materials. *International Journal of Solids and Structures*, 37 (1/2), 2000, pages 93-104.

[44] Sigmund, O., Tailoring materials with prescribed elastic properties. *Mechanics of Materials*, 20 (4), 1995, pages 351-369.

[45] Christensen, R., Mechanics of cellular and other low-density materials. *International Journal of Solids and Structures*, 37 (1/2), 2000, pages 93-104.

[46] Cheah, C. et al., Development of a tissue engineering scaffold structure library for rapid proto-typing. Part 2: Parametric library and assembly program. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 21 (4), 2003, pages 302-312.

[47] Baksh, D. et al., Three-dimensional matrices of calcium polyphosphates support bone growth in vitro and in vivo. *Journal of Materials Science*: *Materials in Medicine*, 9 (12), 1998, pages 743-748.

[48] N., N. http://www.datlof.com/8Axamal/docs/Marketing/jhu/JE/index.htm.

[49] Traini, T. et al., Direct laser metal sintering as a new approach to fabrication of an iso-elastic functionally graded material for manufacture of porous titanium dental implants. *Dental Materials*: *Official Publication of the Academy of Dental Materials*, 24 (11), 2008, pages 1525-1533.

[50] Warnke, P. H. et al., Rapid prototyping: porous titanium alloy scaffolds produced by selective laser melting for bone tissue engineering. *Tissue Engineering. Part C*, *Methods*, 15 (2), 2009, pages 115-124.

[51] Hollander, D. A. et al., Structural, mechanical and in vitro characterization of individually struc tured Ti-6Al-4V produced by direct laser forming. *Biomaterials*, 27 (7), 2006, pages 955-963.

[52] Meiners, W., Direktes selektives Laser-Sintern einkomponentiger metallischer Werkstoffe. Dissertation, RWTH Aachen, Aachen, Germany, 1999.

[53] Wagner, C., Untersuchung zum Slektiven Lasersintern von Metalen. Dissertation, RWTH

Aachen, Aachen, Germany, 2003.

[54] Wolf, D., Entwicklung von Prozessparametern für das Lasersintern von 3D-Gitterstrukturen in Titan, Diplomarbeit, EOS GmBH International Diploma Thesis, 2010.

[55] Breme, J., Titanlegierungen in der Medizintechnik. *Titan und Titanlegierungen*, 3., D. M. Peters et al. (eds.), Weinheim, Germany, Wiley-VCH Verlag GmbH, 2002, pages 205-227.

[56] N., N. www. m-pore. de/download/veroeff-mechanik_ 4. pdf.

[57] Ryan, G. E. et al., Porous titanium scaffolds fabricated using a rapid prototyping and powder metallurgy technique *Biomaterials*, 29 (27), 2008, pages 3625-3635.

[58] Lu, X et al., Fine lattice structures fabricated by extrusion freeforming: Process variables. *Journal of Materials Processing Technology*, 209 (10), 2009, pages 4654-4661.

第5章 陶瓷的3D打印技术

Susmita Bose、Sahar Vahabzadeh、Dong Xu Ke 和 Amit Bandyopadhyay

陶瓷的熔点高、延展性低，其工艺流程包括多个步骤。传统工艺下，材料在高温下致密化或烧结，从粉末到生坯，最后制成陶瓷。陶瓷 3D 打印技术的应用从生坯开始，之后使用传统方法进行烧结。后来开发出了不同的 3D 打印技术，其在金属基底上形成陶瓷镀膜，提高了材料的耐磨损、耐腐蚀和耐热性能。本章将主要讨论如何将不同的 3D 打印技术应用于陶瓷加工，以及它们的优势和问题点。同时提出了最近发展的一些情况，以及在过去 20 年中所取得的研究成果，通过对工艺流程进行举例说明，读者可了解该领域的历史和发展情况。

5.1 引言

固化成型技术或 3D 打印技术的概念最早由 Chuck Hull 在 1986 年通过立体光刻技术引入[1]。从那以后，几种工艺被引入，用以制造金属、陶瓷、聚合物和复合材料。例如选择性激光烧结技术、熔融沉积成型技术、喷墨打印成型技术和激光近净成型技术。在各种各样的方法中，用于制造 3D 陶瓷结构的 3D 打印技术可被归类为：①激光辅助烧结（例如选择性激光烧结和激光近净成型技术）；②挤压成型（例如熔融沉积成型技术和陶瓷熔融沉积）；③聚合（例如立体光刻）；④基于直写的工艺流程（例如喷墨 3D 打印成型）。在所有的 3D 打印技术中，使用（CAD）程序创建 3D 模型，然后将其转换为 STL 文件。接着，将 3D 对象切成 2D 横截面，零件制造从交替层的基底开始，以一层层制造的方式进行，直到完成整个零件的制造。相比传统的制造工艺，3D 打印技术的主要优点在于它能够在不借助特定工具或模具的情况下，创建在尺寸和结构特征方面具有高精度和复杂性特点的设计。此外，所有的 3D 打印技

术无须进行进一步的表面加工，速度几乎都比传统的工艺流程快。然而，由于每种技术都有其局限性，因此，并非所有的 3D 打印技术都对类似陶瓷结构的制造有帮助。

本章对这些技术的方法进行了较为详细的研究，并以借助各种技术制造的、应用不同的陶瓷结构工艺流程为例进行介绍，方便读者更加深入了解该工艺。

5.2 陶瓷的立体光刻技术

5.2.1 立体光刻技术的历史及方法

立体光刻技术属于 3D 打印工艺，利用紫外线激光来固化光固化聚合物[2]。立体光刻技术开始是被应用于制造聚合物结构。后来，通过进一步改善，立体光刻技术也可被应用于陶瓷材料的加工中。立体光刻技术的主要优点有：制成的陶瓷结构具有灵活性，尺寸精度高，有不同的几何形状，并且效率高。然而，在制造过程中需要支撑材料，这是立体光刻技术的缺点之一。虽然加工有局限性，但在确定注射模具的昂贵模具前，立体光刻技术具有根据患者具体需求和通过直接制造原型的耐火材料模具，来制造陶瓷植入物的潜力[3]。

20 世纪 90 年代，来自密歇根大学的 Griffith 等人首次使用立体光刻技术来制造陶瓷[4]。通过在丙烯酰胺水溶液中分散 45~55V/O 的相对粉末，加工二氧化硅和氧化铝的 3D 陶瓷结构，接着用高强度紫外线灯（220~450nm）在不同曝光时间对该陶瓷复合溶液进行固化[4]。

陶瓷粉末的比例、化学性质、光固化聚合物的集中及 UV 粉末是促使立体光刻技术取得成功的重要参数。Hinczewski 等人指出了分散剂和稀释剂浓度对可固化丙烯酸酯单体溶液中的高负载氧化铝颗粒的黏度和流变行为的影响[5]。此外，Chartier 等人指出了曝光条件、粉末特性、反应体系及固化深度和宽度对立体光刻工艺流程的影响[3]。

含有陶瓷粉末成分的不同类型聚合物已用于立体光刻技术的各种结构和应用中，包括光子晶体、压电、蜂窝陶瓷结构和骨支架[6-11]（见表 5-1）。

图 5-1 所示为使用立体光刻技术制造氧化铝零件的步骤图。简要地说，在例如丙烯酸酯和环氧树脂的光反应性聚合物中加入陶瓷颗粒，形成均质的陶瓷聚合物悬浮液。接着，通过 UV 激光束，利用光固化聚合物对陶瓷颗粒进行固化。完成固化后，通过适当的热处理循环将有机相移除。

表 5-1 立体光刻技术中陶瓷的光固化聚合物体系

陶瓷粉末	光固化聚合物	参考文献
Al_2O_3	双乙氧基双酚-A 二甲基丙烯酸酯(Diacryl 101)	[5]
	己二醇二丙烯酸酯(HDDA)	[12]
	Diacryl 101 和 HDDA	[13]
	丙烯酰胺	[4]
	丙烯酸和硅丙烯酸酯	[14]
	丙烯酸酯	[9]
	锆酸盐+3%光起始剂 184	[15]
SiO_2	丙烯酸酯	[3]
	丙烯酰胺	[4]
	丙烯酸和硅树脂丙烯酸酯	[16]
锆钛酸铅(PZT)	丙烯酸酯(Diacryl 101 和 HDDA)和环氧丙烯酸酯(SOMOS 6100)	[10,11]
羟基磷灰石(HA)	SL5180 树脂(Huntsman)	[9]
钛酸钡 ($BaTiO_3$)	己二醇二丙烯酸酯 (HDDA)	[17]
二氧化钛 (TiO_2)	环氧树脂	[18]

立体光刻技术适用于稳定的陶瓷聚合物复合材料同质溶液，其应具有适当的流变特性，黏度应类似于传统的立体光刻树脂（<3000mPa·s），才能在层与层之间的加工中实现适当的流动[4]。此外，陶瓷悬浮液应该具备高固化深度而低固化宽度的感光性能，在制造过程中发挥高效率和高分辨率[3,5,6]。而且，固化陶瓷生坯零件必须具有高密度，在聚合物移除后能够防止裂缝、变形或显著收缩[4,5]。

5.2.2 陶瓷悬浮液的稳定性及其流变特性

陶瓷粉末在聚合物溶液中的溶解度很低，可以忽略不计。我们需要使用分散剂，使聚合物溶液中的高负载陶瓷粉末能够均匀分散。分散剂被广泛用于陶瓷颗粒在有机介质中通过静电和空间排斥力的分散[5,13]。许多分散剂用于改善立体光刻工艺流程中的陶瓷粉末负载和悬浮液的同质。使用季铵乙酸分散剂能够分散 HDDA 中的氧化铝负载的 50%（体积分数）；然而，没有使用分散剂分散的 HDDA 中的氧化铝负载的 50%（体积分数）将出现硬浆糊状胶体凝胶现象[12]。Triton X-100 是用于钛酸钡 HDDA（BT-HDDA）树脂体系的另一种分散剂。30%（体积分数）BT-HDDA 悬浮液的最佳浓度为 6%（重量分数）Triton X-100[17]。

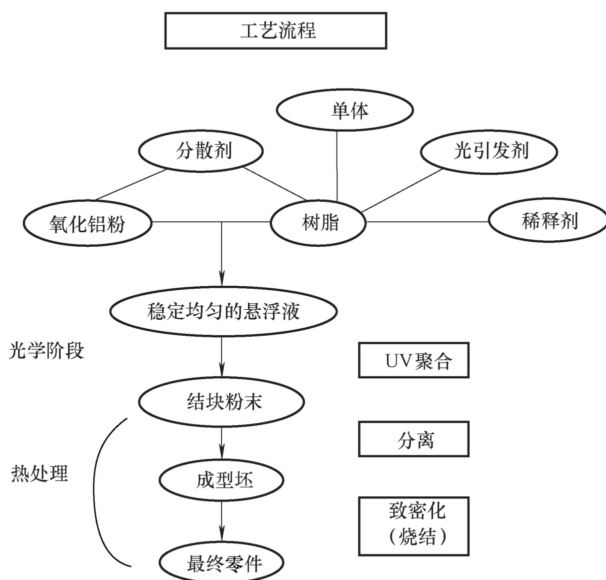


图 5-1　加工铝结构时的 SLA 工艺步骤

（资料来源：C. Hinczewski et al.，*Rapid Prototyp J*，4，104-11，1998）

黏度是决定悬浮液流变特性的另一个重要因素。立体光刻悬浮液的黏度可通过改进的 Krieger 和 Dougherty 方程进行计算[4,19]。悬浮液的黏度通常比光固化纯树脂大。

立体光刻的悬浮液黏度通常介于 2～5Pa·s 之间，以保证重涂层达到令人满意的效果[13]。因此，降低悬浮液的黏度对成功运用陶瓷立体光刻技术至关重要。可以通过适当的聚合物、分散剂和稀释剂使悬浮液黏度降低[5,13]。

无论是初黏性，还是剪切速率的黏度变化，对立体光刻的工艺流程都起到了显著的作用。通过提高剪切速率，黏度可以降低（剪切稀化）、增加（剪切增稠）或保持不变（剪切免疫）。标准的立体光刻工艺要求剪切稀化，因为它可以在紫外线加工前实现层的流延成型[13]。悬浮液的黏度随温度的升高而降低。但温度不能低于聚合温度，因为它会导致在紫外线扫描前产生无用的聚合。

5.2.3　陶瓷悬浮液的立体光刻技术

在立体光刻技术中，固化深度和宽度是决定其工艺流程准确性和速度的重要参数。固化深度（C_d）是胶凝树脂的厚度，应大于 0～2mm[5,20]。理论上，

可以通过比尔和朗伯定律计算它的值[21]。

$$C_d = D_p \ln\left(\frac{E}{E_c}\right)$$

式中 D_p——穿透深度；

E_c——单体聚合的最小能量；

E——所提供的能量。

D_p 取决于陶瓷粉末的体积分数、颗粒大小和 UV 可固化溶液和陶瓷粉末之间的折射率差[4,20,22,23]。陶瓷粉末特性（如颗粒尺寸和折射率）、单体性能（如聚合和折射率的最小能量）、悬浮液特性（如陶瓷粉末的体积分数、颗粒间的距离、紫外线能量和辐射波长）均会对立体光刻的固化深度产生影响。然而，固化宽度（W_C）应足够低，才能确保得到高分辨率及高质量的立体光刻加工零件。在陶瓷立体光刻技术中，添加陶瓷粉末后会产生散射现象，因此，它比纯聚合物立体光刻复杂得多。我们通过能量密度、光引发剂浓度、粉末浓度、粒径、粉末和单体之间的折射率差对固化宽度进行了研究，发现平均粒径和固化宽度呈线性关系，其斜率取决于能量密度。此外，固化宽度还与粉末浓度有一个指数接近-1 的幂关系。

5.2.4 应用及未来的发展

相比传统的多层陶瓷外壳，使用立体光刻技术加工的氧化铝/硅模具对于熔模铸造来说，效率更高，成本更低[24-27]。立体光刻技术具有灵活、高效和准确的特性，因此，该技术也被应用于加工压电陶瓷，如锆钛酸铅（Pb［Zr，Ti］O_3，PZT）和钛酸钡（$BaTiO_3$，BT）[10,11,17,28]。此外，复杂的3D 光子晶体也被应用于电信领域，例如使用陶瓷负载的立体光刻技术制造天线、滤波器和谐振器[7,18,29-32]。

Zhou 等人提出了使用立体光刻技术直接制造陶瓷铸造模具，如图 5-2a 所示。由于薄壁仅为 3mm，因此，在制造这种模具时，应选择反重力工艺铸造该零件。该反重力设计需要两个用于耗尽模具中空气的提升管，以及一个用于填补的浇道，如图 5-2b 所示。在这个例子中，立体光刻技术的优点是省略了在传统的熔模铸造中制作蜡模和涂层外壳所需的中间步骤。同时，该方法有效地缩短了时间，节省了用于制造小批量产品的成本[24]。

图 5-3 所示为 Delhote 等人使用立体光刻技术生产的部件和介质谐振器的设计[30]。此屏蔽介质谐振器由无负载 Q 值高（约 3900）的氧化铝制成。

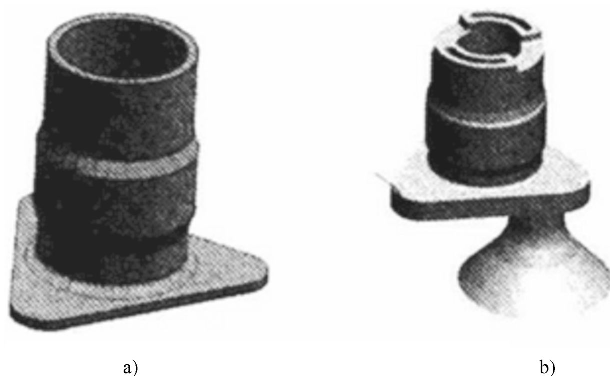


图 5-2　使用立体光刻技术直接制造陶瓷铸造模具

a）3D 模型　b）根据 3D 模型设计的陶瓷铸造方案

（数据来源：W. Z. Zhou et al.，*Proc Inst Mech Eng Part B J Eng Manuf*，224，237-43，2010）

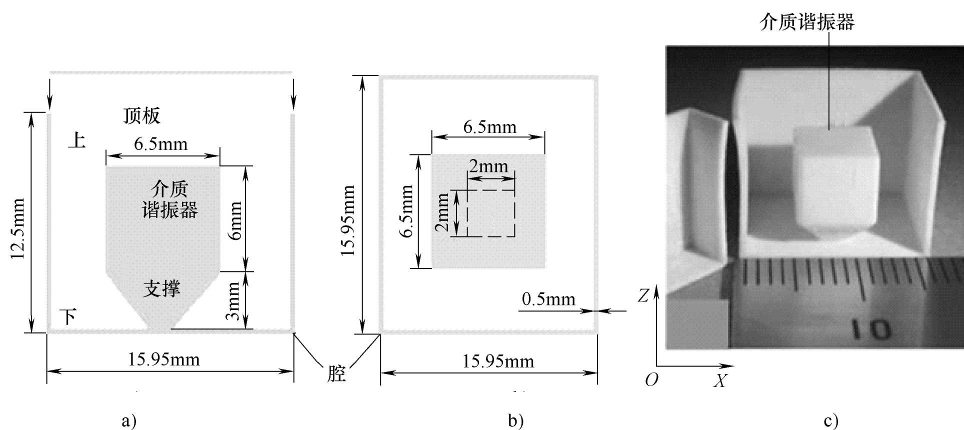


图 5-3　氧化铝谐振或结构的主要尺寸设计图（单位：mm）

a）侧视图内　b）俯视图　c）使用立体光刻技术生产的零件

（数据来源：N. Delhote et al.，*IEEE Microw Wirel Compon Lett*，17，433-5，2007）

立体光刻技术使制造小尺寸和复杂结构的电气设备成为可能。这种新颖的谐振非常紧凑，并且能够通过标准手段（倒装芯片或隆起）集成在衬底载体上，这使得许多应用变得非常有趣[30]。

这一工艺的未来发展方向是进一步提高分辨率、减少加工时间以及增强重复性。最近，生物相容的陶瓷，如羟磷灰石（HA）、磷酸三钙（TCP）和生物玻璃，已经通过立体光刻技术进行加工，用于制造组织工程骨架的生物医学

植入物，但仍然存在许多我们需要克服的难题[8,9]。随着立体光刻技术的发展，其有可能发展成为根据不同应用制造产品的一种更有前途的 3D 打印技术。

5.3　陶瓷的选择性激光烧结技术

5.3.1　选择性激光烧结的历史与方法

选择性激光烧结技术是 3D 打印方法中的一种，脉冲 CO_2 激光器可用于将细颗粒熔合在一起[33]。选择性激光烧结技术是第一种基于粉末床的商业化制造方法，由来自德克萨斯大学奥斯汀分校的 Deckard 和 Beaman 开发并获得专利[14]。第一台商用选择性激光烧结机器（SLS Sinterstation 2000）由 DTM 公司于 1992 年推出。随着选择性激光烧结技术的发展，零件精度、温度均匀性、构建速度、工艺可重复性、特征定义和表面粗糙度都得到改善，但从描述上来看，基本的加工功能和系统结构未发生变化[33]。

选择性激光烧结的工艺流程如图 5-4 所示。在激光烧结前，粉末需要在略低于熔点/玻璃化转变温度下进行预热，以最大限度地减少热变形，促进新层与前层之间的融合[33,34]。在此过程中，腔室应该用氮气进行密封，以避免粉末的氧化和降解。接着将聚焦的 CO_2 激光束引导到粉末床，根据 CAD 设计形成图案。与此同时，周围的粉依然宽松，并作为后续层的支撑[33]。烧结各层

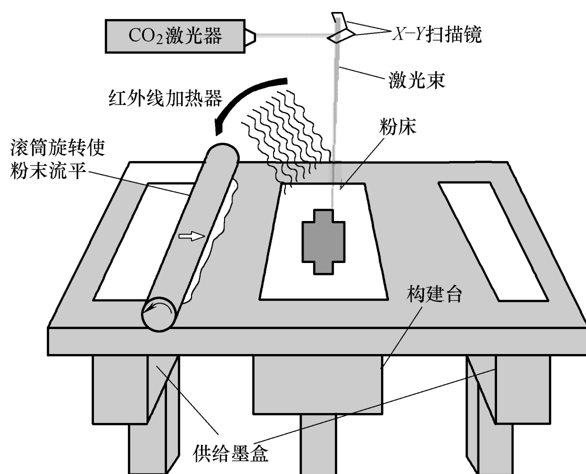


图 5-4　选择性激光烧结工艺流程示意图

（数据来源：Gibson et al.，*Additive Manufacturing Technologies*，Springer，Boston，MA，2010）

后，将构建平台降低，用滚筒将下一层粉末喷洒至辊床上。重复该过程，直到设计零件生产完成。最后，选择性激光烧结的加工零件应放置在腔内足够长的时间，达到降温的目的，同时也可以防止氧气引起的粉末降解及热收缩导致的变形。

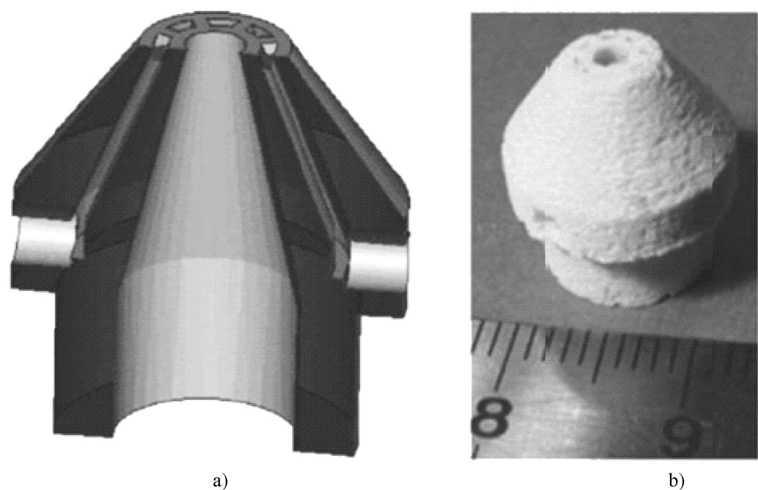
相比于金属或聚合物加工，由于陶瓷的熔融温度较高，使用选择性激光烧结技术制造陶瓷面临着一定的挑战。因此，我们需要更多的激光能量和更长的冷却时间，这在许多情况下是低效且不划算的。例如，Hagedorn 等人提出了使用选择性激光烧结工艺在共晶成分中制造 Al_2O_3-ZrO_2 致密固体零件，其电加热功率为 7kW。该粉末被预热至高于 1700℃，以避免热裂纹，并获得烧结[35]。在一般情况下，陶瓷可以通过直接或间接的选择性激光烧结技术进行加工。使用直接的选择性激光烧结技术，我们可以直接烧结或熔化陶瓷粉末。然而，使用间接的选择性激光烧结技术，有机相被熔融，并用作粘结剂，制造陶瓷生坯零件[36]。

5.3.2　陶瓷的直接选择性激光烧结技术

可以将陶瓷的直接选择性激光烧结技术进一步分成两个子类：基于粉末和浆料的直接激光烧结。在基于粉末的直接选择性激光烧结技术中，滚筒将一层粉末从进料床喷洒至辊床。此方法可加工出物理、力学和化学性质不同于粉末成分初始性质的 3D 产品[37]。然而，由于受到热应力的影响，粉末床的低填充密度是一个缺点，这可能导致烧结密度过低或形成裂纹[36]。此外，有时必须保证激光能量足够大，才能直接对耐高温的陶瓷粉末进行烧结。

Shishkovsky 等人提出了使用选择性激光烧结技术制造稠密铝和锆混合物的工艺流程。这种高速激光烧结技术能够制造出高密度且稳定相均匀分布的陶瓷，在固体氧化物燃料电池、坩埚、加热元件和医疗工具的热、电绝缘体及耐磨涂层应用方面，它具有巨大的潜力[37]。也可以使用选择性激光烧结技术对氧化钇-氧化锆进行加工。图 5-5 所示为 CAD 设计图与实物图，展示了采取这种方法制造复杂结构的高准确性。然而，制备适合选择性激光烧结工艺的粉末对我们来说仍是一个挑战[38]。表 5-2 总结了使用基于粉末的直接选择性激光烧结技术加工的部分陶瓷材料成分及其潜在的应用。

而在基于浆料的直接选择性激光烧结技术中，需从均匀的浆料作为进料层开始。与基于粉末的选择性激光烧结技术不同，浆料悬浮液通常是由刮刀或喷射沉积进料进行构建平台，接着进行干燥和激光加工[36]。最终产品的密度很高，这是使用该方法最突出的优点之一。这主要是因为在浆料中可以使用较小的陶瓷微粒[45,46]。



a) b)

图 5-5 利用直接选择性激光烧结技术制造的物体

a）CAD 设计 b）实际生产的零件

（数据来源：P. Bertrand et al.，*Appl Surf Sci*，254，989-92，2007）

表 5-2 利用基于粉末的直接选择性激光烧结技术进行加工的陶瓷材料成分及其潜在的应用

陶瓷成分	潜在应用	参考
氧化铝（Al_2O_3）和氧化锆（ZrO_2）	汽车、航空航天、生物医学领域和植入物	[35,37]
氧化钇（Y_2O_3）和氧化锆（ZrO_2）	陶瓷外壳模具和固体氧化物燃料电池	[38]
磷酸三钙（TCP）/羟磷灰石（HA）	组织工程的植入材料	[39]
纳米-磷灰石	骨组织工程骨架材料	[40,41]
Cu-Ni 和 ZrB_2	放电加工（EDM）电极	[42]
45S5 生物活性玻璃	骨组织工程骨架材料	[43]
锆钛酸铅 PZT（PbO、ZrO_2 和 TiO_2）	压电材料	[44]

Tian 等人指出，利用基于浆料的选择性激光烧结技术制成的 3D 陶瓷零件的烧结密度约为 86%。然而，由于微观的不均匀性及热裂纹现象，零件的机械强度很低[36,47]。最近，Liu 提出一种基于浆料的新颖选择性激光烧结技术，在该技术中，我们使用羟磷灰石、硅溶胶和三聚磷酸钠作为浆料悬浮液，将其用于生物医学制备。在 1300℃进行烧结，产生约 14%的孔隙率和 43MPa 抗压强度的骨架。如图 5-6 所示，骨架的分辨率和尺寸精度都很高，这表明此方法在骨组织工程骨架制造方面具有巨大的潜力[48]。表 5-3 为基于浆料的直接选择性激光烧结体系的详细情况。



图 5-6　使用基于浆料的直接选择性激光烧结技术通过 300mm/s 的激光扫描速度和 10W 激光能量获得的骨架零件

a）坯体　b）主视图　c）俯视图　d）背视图

（数据来源：H. C. Yen，H. H. Tang，*Int J Adv Manuf Technol*，60，1009-15，2012）

表 5-3　基于浆料的直接选择性激光烧结体系

悬浮液成分	层进料方法	应用	参考
SiO_2 粉末和硅溶胶	刮刀	制造高磁导率的陶瓷外壳模具	[49]
3mol%氧化钇稳定 ZrO_2	喷射沉积	陶瓷外壳模具	[46]
Al_2O_3/SiO_2 粉末混合物	刮刀	陶瓷牙组件	[50]
羟磷灰石、硅溶胶和三聚磷酸钠	刮刀	骨组织工程骨架	[48]
羟磷灰石和二氧化硅	刮刀	生物和非生物界面植入设备	[51]

5.3.3　陶瓷的间接选择性激光烧结技术

在使用间接选择性激光烧结技术的情况下，用有机相进行涂覆的陶瓷粉末被用作原料。与陶瓷相比，其熔点较低，聚合物被用作粘结剂，使用激光束熔融陶瓷颗粒。它们还可以强化陶瓷层。类似于直接选择性激光烧结技术，间接

选择性激光烧结技术被归类为基于粉末和基于浆料的工艺[52]。得益于基于粉末的间接选择性激光烧结技术，我们可以使用传统选择性激光烧结设备制造高熔点的陶瓷零件[36,53-56]。至于聚合物的选择，因为半结晶聚合物的密度比无定形聚合物更高，所以半结晶聚合物更适合用作间接选择性激光烧结工艺流程所需的粘结剂[36,52]。然而，半结晶聚合物作为粘结剂时，基于粉末的间接选择性激光烧结在凝固过程中可能产生体积收缩现象，这将引起整个零件的失真。

各种聚合物与陶瓷颗粒已被用于基于粉末的间接选择性激光烧结制造中。Liu 等人指出 3D 打印工艺使用选择性激光技术进行加工，冷等静压成型，然后再进行烧结。采用环氧树脂 E06 和聚乙烯醇作为有机粘结剂，制备氧化铝间接选择性激光烧结零件。激光烧结完成后通过冷等静压成型，消除毛孔，提高陶瓷生坯的密度。烧结后形成的选择性激光烧结氧化铝最终零件的相对密度大于 92%[53]。另一种间接选择性激光烧结氧化铝工艺由 Cardon 等人提出。使用聚苯乙烯涂覆粉末作为粘结剂，利用选择性激光烧结技术制造产品。有趣的是，粘结剂并不只是通过简单的混合搅拌与氧化铝进行混合。编者使用原位聚合方法将陶瓷粉末和粘结剂混合在一起。这项研究表明，通过聚苯乙烯涂覆的氧化铝粉末加工不同 3D 几何形状是可行的，但只有小尺寸的零件没有裂纹产生[54]。Deckers 等人也对间接选择性激光烧结技术的优化进行了研究。可以通过调节 3 个工作参数（激光重熔、暖等静压和陶瓷悬浮液渗透），使用氧化铝聚酰胺复合粉末增加间接选择性激光烧结零件的生坯密度。由于使用过高的激光能量会形成无用的浮渣，因此重熔能够有效地改善选择性激光烧结工艺流程中的生坯密度。暖等静压可以减少零件的最终尺寸收缩，但不会增加最终密度。最终，陶瓷悬浮液可以将最终密度提高至高达 71%，而不会带来任何无用的裂缝[55]。

与基于浆料的直接选择性激光烧结技术一样，基于浆料的间接选择性激光烧结技术可以用于改善使用基于粉末的间接选择性激光烧结技术制造的陶瓷零件的低密度现象。但是，使用这种方法将会增加额外的干燥步骤，从而导致制造零件的效率大大降低。Waetjen 等人提出了一种通过喷枪喷射在基底上喷洒浆液的新颖浆料间接选择性激光烧结工艺技术。研究表明，这种喷枪技术可以成功制造出均匀的浆料层，适用于激光烧结工艺。通过这种方法，可以提高零件的生坯密度[56]。为了使陶瓷零件达到较高的密度和机械强度，Tian 等人还发明了一种使用水解的聚乙烯醇作为有机粘结剂的浆料间接选择性激光烧结体系[57]。使用该制造方法，可以成功制造出密度约 98% 的氧化铝零件。通过这种工艺制造的 3D 狮子的零件将产生大幅度收缩，但不会形成任何裂缝，狮子的脸和毛发部位的细节部分都非常精致，如图 5-7 所示。此外，使用这个基于

浆料的工艺并没有产生脱层或裂纹现象，因此，平均抗弯强度可以达到约363.5MPa[57]。关于间接选择性激光烧结的更多信息见表5-4。



a)　　　　b)

图5-7　使用间接选择性激光烧结技术烧结的部件

a）3D零件生坯　b）3D烧结零件

（数据来源：H.-H. Tang et al.，*J Eur Ceram Soc*，31，1383-8，2011）

表5-4　利用间接选择性激光烧结技术加工的部分陶瓷复合材料、粘结剂及进料层相

陶瓷成分	聚合物粘结剂成分	进料层相	参考
3mol% Y_2O_3-ZrO_2	全同立构聚丙烯(PP)	粉末	[36]
$Mg_2Al_4Si_5O_{18}$和Al_2TiO_5或Mg-PSZ	聚乙烯醇(PVA)	浆料	[56]
SiC粉末	聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)	粉末	[58]
可塑玻璃(SiO_2—Al_2O_3—P_2O_5—CaO—CaF_2)	丙烯酸粘结剂	粉末	[59]
13-93生物活性玻璃	硬脂酸聚合物粘结剂	粉末	[60]
α-Al_2O_3粉末	环氧树脂和聚乙烯醇	粉末	[53]
α-Al_2O_3粉末	分散聚合聚苯乙烯	粉末	[54]
Al_2O_3粉末	水解聚乙烯醇	浆料	[47]
氧化铝	PA复合材料	粉末	[55]
Si_3N_4和Al_2O_3粉末	通过MMA和BMA聚合的自制共聚物	粉末	[61]
磷酸三钙(β-TCP)	环氧树脂和尼龙	粉末	[62]

5.3.4　应用和未来的发展

选择性激光烧结技术是一种先进的3D打印工艺，由于在此过程中没有支

撑结构，因此其特别适用于复杂的几何形状。因此，基于他们的具体要求，这种方法已应用于许多领域。人们已经利用这种方法从前体粉末中制得锆钛酸铅陶瓷。通过控制零件的属性，可以使其满足部分医疗超声设备，如液压静力电荷和电压的要求[63]。骨组织工程骨架也可以通过选择性激光烧结技术进行制备。生物陶瓷，如羟磷灰石和磷酸三钙，可以通过高加工精度和生物适应性的选择性激光烧结技术进行制备，这种方法特别适用于骨再生[39,40,62,64,65]。

选择性激光烧结工艺主要面临以下三大挑战：

1）零件密度通常比较适中，导致机械强度低。

2）由于加工温度较高，冷却循环成为一大难题。若冷却不当，则可能导致整个零件制造失败。

3）难以制造大尺寸陶瓷零件。

选择性激光烧结技术未来发展的方向将转为调节工艺加工参数，克服以上缺点。

5.4　陶瓷的喷墨3D打印技术

5.4.1　喷墨3D打印技术的历史及方法

20世纪80年代末，Sachs等人发明了喷墨3D打印技术，该项技术后来获得专利技术，可以用于打印塑料、陶瓷和金属零件[66]。喷墨3D打印是一种基于粉末的自由成型制造法，类似于在2D打印机中使用的喷墨技术。

图5-8所示为Bose等人提出的喷墨3D打印工艺流程的示意图[67]。在打印前，粉末进料床应充分填满粉末。使用滚筒在粉末辊床上喷洒一层预定厚度的粉末。通常情况下，我们会喷洒一些初级层，建立一个基础层作为最终零件的支撑。这些层可能会比零件主层的干燥时间更长，以确保有一个稳定的基础。根据CAD文件，常规的喷墨打印头会有选择地将粘结剂喷洒至构建粉末层[67]。基于粘结剂、水或有机物，启动液压固化反应或将颗粒结合在一起[68-70]。接着，该打印层在加热器下移动，粘结剂变干，防止粘结剂在各层之间流散。重复这一工艺流程，直到最终零件打印完成[67]。

在该方法中，应在打印前对粘结剂和粉末的特性进行设置。粘结剂和粉末特性，如粉末填充密度、粒径、粉末流动性、粉末润湿性、层厚度、粘结剂滴体积、粘结剂饱和度、干燥时间及加热速率，对该方法的成功运用发挥着至关重要的作用。粉末的填充密度是指粉末喷洒至辊床后的相对密度。粘结剂滴体积是指从每个喷嘴释放出来的粘结剂滴的体积。粘结剂饱和度可通过协调粉末

和粘结剂滴体积的相对堆积密度获得。粘结剂饱和度可根据以下公式进行计算[71]

$$S=\frac{V_b}{[1-(PR/100)\%]\times a\times b\times LT}$$

式中 S——粘结剂的相对饱和度；

V_b——粘结剂滴体积，单位为 pL；

PR——粉末床的相对堆积密度；

$a\times b$——基底上一个液滴的横向像素区域，单位为 μm²；

LT——喷洒层的厚度，单位为 μm。

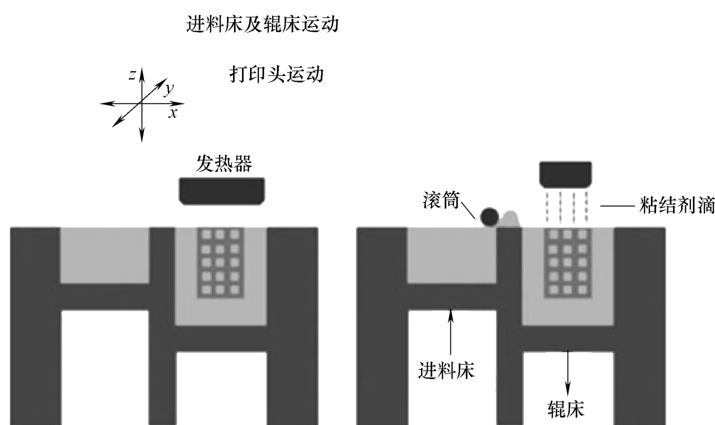


图 5-8 喷墨 3D 打印工艺流程示意图

（数据来源：S. Bose et al.，*Mater. Today*，16，496-504，2013）

Tarafder 等人提出，粘结剂的饱和度过高会导致粘结剂喷洒在多层粉末上，以及在构建层出现凹凸现象，而饱和度过低，则会引起粘结剂层发生位移现象和/或导致零件无法控制[72]。

粉末流动性是另一个关键参数，可由粉末颗粒尺寸、粒度分布、形状和表面粗糙度进行调节。使用大颗粒可以增强流动性。但是，由于表面面积过小，陶瓷零件的致密化和烧结性受到损害。另一方面，使用细颗粒会引起严重的附聚。使用下面的公式，根据豪斯纳比 H，可以确定流动性[73]：

$$H=\frac{\rho_{Tap}}{\rho_{Bulk}}$$

式中 ρ_{Tap}——粉末的扣击松密度；

ρ_{Bulk}——粉末的自由堆积密度。

同样地，粉末的润湿性与颗粒特性有关，例如化学性质和表面能。湿润性

过低会导致颗粒和粘结剂之间的结合较差。然而，若粘结剂的润湿性较高，则粘结剂会流散在不同层之间[74,75]。

喷墨3D打印技术的主要优点之一是该技术比较简单。喷墨3D打印技术是一种低成本的3D打印方法。此外，它不需要任何外部平台或支撑，在打印过程中由粉末床支撑结构[76]。此外，这种方法不要求液体具备改性黏度或含有光聚合材料[77]。

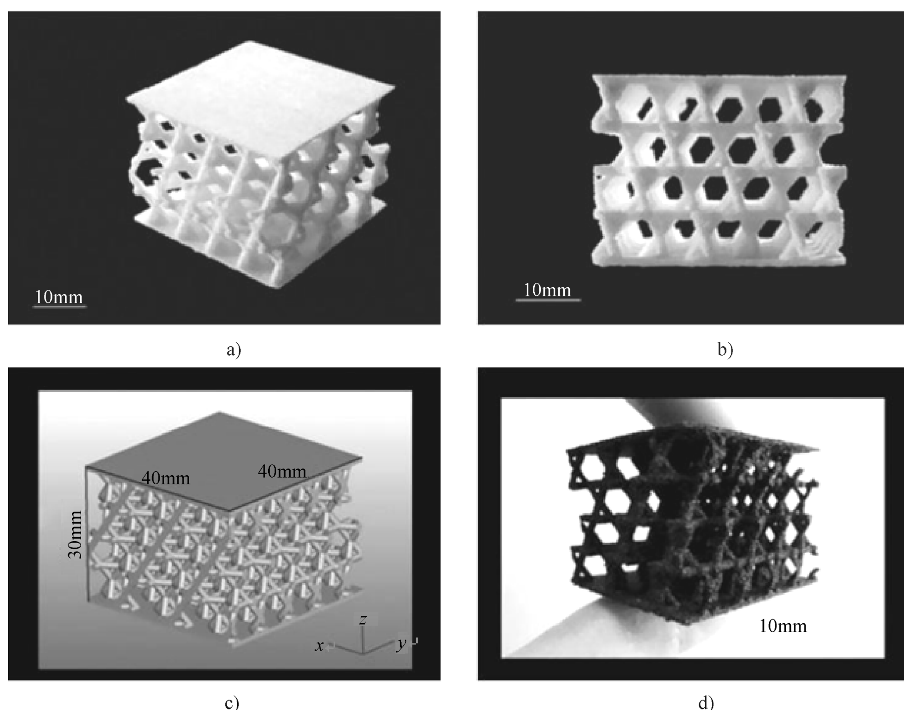
然而，由于颗粒之间的摩擦频率较高，且缺乏外部压缩力来提供更好的填料和随机集聚[76,78]，喷墨3D打印加工零件的孔隙率会很高。此外，在具体应用中，如药物输送和组织工程，使用有毒的聚合物粘结剂是有害的。这是因为并非所有的陶瓷粉末都可以通过生物相容性聚合物/打印溶液进行打印[79]。因此，这种方法对于打印生物相容性陶瓷有局限性。后期加工，包括去粉（散粉移除）和烧结，也是这种方法的另一个挑战。由于打印陶瓷的生坯密度过低，去粉会导致零件破裂[80]，从而需要对3D打印陶瓷进行烧结，增强其致密度和力学性能[72,81]。

5.4.2 喷墨3D打印加工陶瓷

我们已经利用喷墨3D打印技术打印了几种陶瓷材料，可应用于高温环境、电子装置、组织工程和药物输送中。Nan等人结合3D打印技术和液体硅渗透（Liquid Silicon Infiltration，LSI）技术对Ti_3SiC_2基的陶瓷进行加工。TiC粉末和糊精分别用作打印原料和粘结剂。液体硅渗透工艺在1600~1700℃的Ar气中进行，接着在1400℃下进行退火。在1700℃下获得的Ti_3SiC_2-$TiSi_2$-SiC复合材料表现出相对较高的抗弯强度（293MPa）和维氏硬度（7.2 GPa）[82]。

已使用预陶瓷聚合物的3D打印技术对SiOC衍生聚合物陶瓷（PDCs）进行了加工。除了如发光和压阻的特定性能外，一般来说，PDCs还具有独特的温度相对较高的热力学性能和耐氧化性。在本研究中使用了聚甲基预陶瓷聚合物粉末（MK）。将两种不同的方法应用于零件打印：①用异丙醇和乙酰丙酮锆（ZrAcAc）混合MK粉末，用作催化剂，干燥后，此混合物被用作基底粉末前体，而异丙醇被用作打印介质；②锡-辛酸（TinOc）溶解在1-己醇和醋酸己酯混合物中，作为打印介质。3D聚合物打印Kagome格栅和后续打印出来的陶瓷具有地方特色的高精确度，如图5-9所示[83]。

Maleksaeedi等人使用喷墨打印技术制造出了3D氧化铝骨架。为了使粉末形成流动性和均匀的形状，对氧化铝水浆料进行研磨并喷雾干燥。然后，将该粉末与聚乙烯醇混合，用作粘结剂，使用乙醇和去离子水的混合物作为打印油墨激活粘结剂。在1000℃的环境下进行烧结后，使用高浓度的氧化铝进行真



a) b) c) d)

图 5-9 3D 聚合物打印 Kagome 格栅和后续打印出的陶瓷

a）聚合物打印 Kagome 结构的侧视图 b）聚合物打印 Kagome 结构的主视图

c）Kagome 结构的 CAD 模型 d）在 1200℃下陶瓷化的 SiOC 陶瓷结构体

（数据来源：A. Zocca et al.，*J Mater Res*，28，2243-52，2013）

空渗入，使密度从 37%提高至 86%。我们发现，浆料浓度对零件的最终性能起到了关键性作用，它取决于尺寸、零件复杂性及其厚度[76]。

由于氮化硅（Si_3N_4）热膨胀系数较低，力学性能较好且耐热冲击，其已被广泛应用于高温环境中。在部分应用中，精确控制孔尺寸和孔分布的多孔结构要求独特的制造方法。Li 等人使用基于粉末的打印机打印了 Si_3N_4 的 3D 结构。Si_3N_4 在水中与氧化镥（Lu_2O_3）及糊精进行混合。干燥及粉碎后，使用水基的打印机溶液进行打印。通过这种方法，得到的结构的孔隙率为 68%，断裂韧性 0. 3MPa，维氏硬度达 0. 4GPa[84]。

喷墨 3D 打印已被广泛应用于组织工程和药物输送应用中。羟磷灰石骨架已采用水性溶液作为粘结剂进行打印[85,86]。磷酸四钙（TTCP）、磷酸二钙和磷酸三钙已使用柠檬酸作为粘结剂[69]进行制造。Winkel 等人利用 3D 打印技术，使用 7∶1（水∶甘油）比例的打印溶液，加工具有复杂孔隙率结构的 13-

93 生物活性玻璃/羟磷灰石复合材料，如图 5-10 所示[87]。

如前所述，为了实现可操作性和较高的机械强度，3D 打印陶瓷的后期加工是必不可少的，尤其是在骨组织工程中[88]。

由于 3D 打印多孔骨架的力学性能较低，我们针对烧结条件[72]、掺杂剂的添加[89,90]以及高分子渗透[91]对最终性能的影响进行了深入的研究。Khalyfa 等人发现 DLM-1 的渗入导致 TTCP/β-TCP 的抗压强度从 0.7MPa 增加至 76.1MPa[80]。通过 PCL/PLLA 渗入，淀粉压缩刚度从 11.15MPa 增加至 55.19MPa[92]。二氧化硅/氧化锌掺入磷酸三钙中，可使抗压强度从 5.5MPa 增加至 10.2MPa[93]。

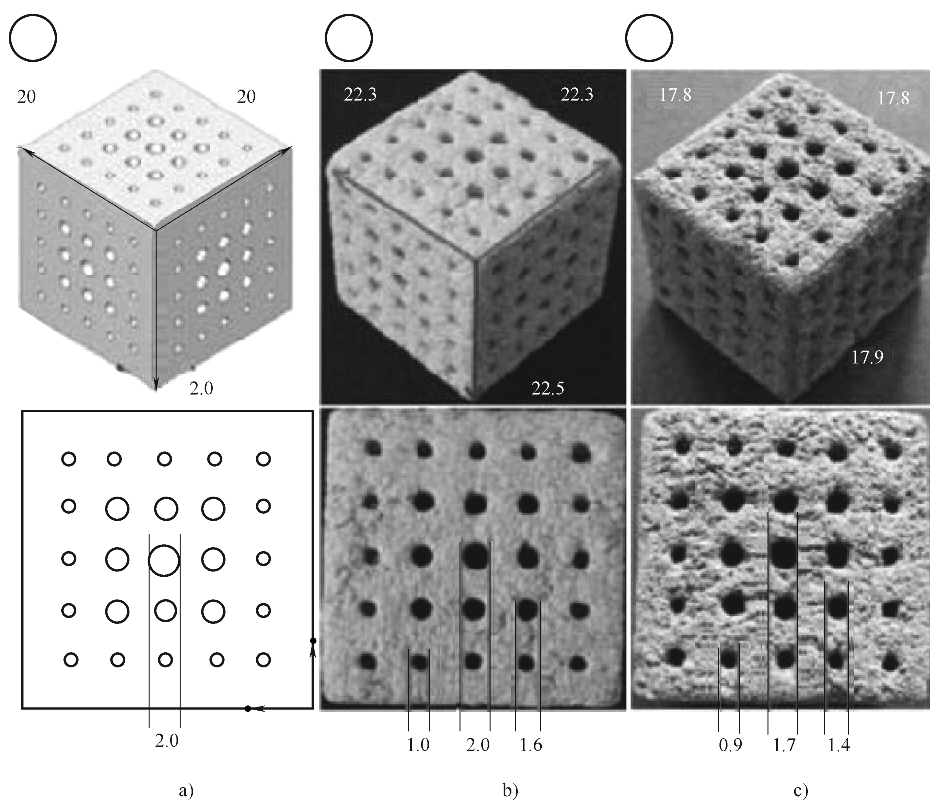


图 5-10 利用 3D 打印技术制造玻璃/羟磷灰石复合材料（图中数据单位为 mm）

a）计算机模型 b）3D 打印生坯照片 c）以 2K/min 加热至 750℃后烧结的玻璃/羟磷灰石复合结构

（数据来源：A. Winkel et al.，*J Am Ceram Soc*，95-11，3387-93，2012）

由于喷墨 3D 打印技术对孔径、连接和几何的独特控制性，其已被广泛应用于药物的局部输送和生长因子中，以控制药物释放动力学及减少用量。几种

药物和生长因子，例如万古霉素、氧氟沙星、盐酸四环素和骨形态发生蛋白，可以使用3D打印骨架进行局部输送[94-96]。Tarafder等人根据3D打印的磷酸三钙对阿仑膦酸钠释放动力学进行了研究。药物释放动力学行为受聚己内酯涂层和体内外增强骨生成作用的控制[91]。

5.5 陶瓷的熔融沉积成型技术

5.5.1 陶瓷熔融沉积技术的历史及方法

陶瓷熔融沉积技术是一种改进了的熔融沉积成型工艺。熔融沉积成型工艺最早在1991年由Stratasys（Eden Prairie，MN）提出[97]。1996年，陶瓷熔融沉积技术作为改进的一种熔融沉积成型工艺，由罗格斯大学的研究人员提出，后来于1998年获得专利，用于加工3D陶瓷结构，包括新型陶瓷材料、陶瓷/聚合物复合材料，面向/径向压电和光子带隙结构[98-103]。图5-11所示为陶瓷熔融沉积工艺流程的示意图。在此过程中，半固态的热塑性聚合物的单纤维由两个滚筒注入液化器，然后流经液化器，继而经过喷嘴挤出，并最终沉积在平台上。位于液化器上的加热器以接近熔点的上述温度加热聚合物，从而使挤出的单纤维可以轻易通过喷嘴。基于CAD文件，喷嘴在*X*轴-*Y*轴方向上运动，“道路”或“栅格”即沉积成型[104,105]。凝固从道路的外表面开始，然后沿半径方向继而到达核心[106]。第一层沉积之后，平台向下移动，而第二层淀积在第一层上。如此循环，直至整个零件构建完成。

在此过程中，滚筒提供了把熔融材料挤出喷嘴时所需的压力[107]。液化器

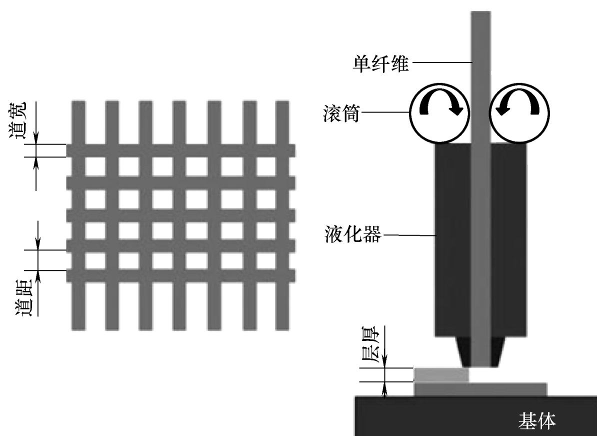


图5-11 陶瓷熔融沉积工艺流程示意图

有两种不同的作用：①与粘结剂的温度相比，其温度较高，层间与层间之间的粘结较强；②由于液化喷嘴施加的熔融混合物产生压力和剪切力，粘结会更好[108]。此外，挤出机模头直径可以控制尺寸和层厚度的准确性[109]。

在陶瓷熔融沉积工艺流程中，半固态的热塑性聚合混合物，包括粘结剂、增塑剂及分散剂，被用作陶瓷粉末载体[110]。陶瓷被分散，并与体积分数在50%和65%之间的聚合物进行混合[111]。在该步骤中，有机分散剂/表面活性剂和粉末的预加工是获取挤压物质的关键一步[107]。此外，沉积过程中的流动速率可以通过进料口至加热液化器之间的速率进行控制。熔融材料的温度和沉积速度应与冷却和固化速率匹配，防止结构中产生任何不连续或破坏[106]。

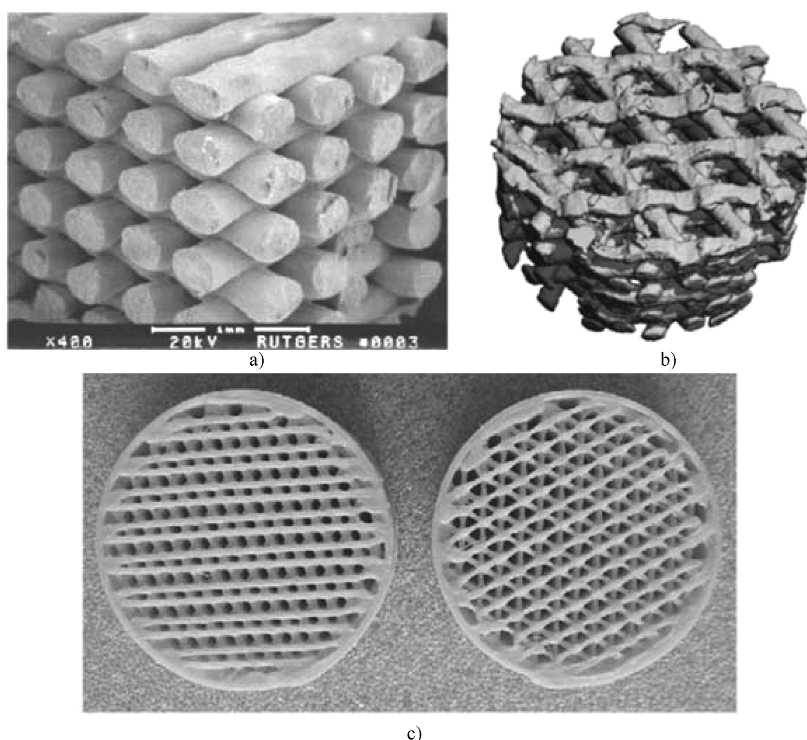
单纤维制造是该方法的主要障碍之一，因为它是最耗时的步骤之一[111]。单纤维的应分布均匀，无结块，以防止陶瓷熔融沉积喷嘴堵塞。此外，为了确保零件的最终尺寸和沉积的精度，对单纤维的尺寸公差要求较高[108]。在脆性材料中，需要对单纤维组成和加工参数进行优化，防止单纤维在挤压过程中出现屈曲现象[107]。

单纤维的刚性，陶瓷、半固体聚合混合物的黏度及粘结剂的化学性质是陶瓷熔融沉积工艺中的重要参数，对该工艺流程起着重要的作用[112]。此外，挤压、引导及分层是决定最终零件各向同性和同质性的重要因素。在使用陶瓷熔融沉积方法时，若向量间距或道路宽度设置不当，道路之间或构建层间的结合不充分，以及向量和周长之间的不准确填充，都会导致结构产生缺陷[108]。

除了单纤维制备，开发一种合适的粘结剂陶瓷制剂以及大量的粘结剂是陶瓷熔融沉积工艺的另一个障碍。为了移除粘结剂和烧结陶瓷零件，需要对零件进行后期加工，包括脱粘结剂及烧结陶瓷，从而得到一个致密零件。移除所有的粘结剂和有机组分，并且不能对零件结构造成损害，这是对陶瓷后期加工的关键要求[106]。后期加工过程中的黏弹性应力松弛会导致主体收缩[113]。为了最大限度地减少在移除粘结剂时产生的收缩，混合物需要保持低黏度，且固体负载应保持较高水平。为了满足这些要求，陶瓷粉末应很好地喷洒于聚合物中[114]。最后，样品应烧结至所需的密度。与粘结剂移除步骤相比，在此步骤中会产生大部分收缩。由陶瓷熔融沉积技术制造导致的零件翘曲现象是一个重要问题。许多参数均可引起翘曲现象，但主要原因是粘结剂的热应力和松弛。在沉积过程中，粘结剂冷却并收缩。粘结剂的热膨胀系数过高，导致在每一个构筑层产生拉伸应力。由于在底部构筑层受到限制，拉伸应力会引起翘曲。这些残余应力由粘结剂的黏弹性造成，如果系统有足够的时间或温度，则可能达到应力弛豫[108]。

5.5.2 陶瓷熔融沉积加工陶瓷

陶瓷熔融沉积技术已成为一种制造压电材料的独特的加工方法。与传统方法相比，陶瓷熔融沉积技术能够制造内部结构复杂及对称的复合材料。Bandyopadhyay 等人分别通过直接和间接的陶瓷熔融沉积工艺，对阶梯和蜂窝结构的 3D 锆钛酸铅陶瓷进行了加工[115]。Turcu 等人使用陶瓷熔融沉积技术加工了 0.3（体积分数）固相的 PZT-环氧复合材料，并研究了沉积角度对 PZT 压电性的影响[116]。Panda 等人还用图 5-12a 所示的不同结构对 PZT/压电聚合物进行了加工。利用体积分数为 70%的陶瓷加工了阶梯结构的压电材料。直径为 300μm 的道路结构的均匀性和可重复性证明，陶瓷熔融沉积技术是用于压电制造的一种独特方法[117]。在不同条件下利用陶瓷熔融沉积技术对 Si_3N_4 陶瓷



a)　b)　c)

图 5-12　陶瓷熔融沉积技术加工实例

a）陶瓷熔融沉积加工的 PZT 梯形结构（数据来源：A. Safari et al., *Mater Sci*, 41, 177-98, 2006）

b）显微计算机断层摄影术下观察到的 PCL-CaP 骨架结构（数据来源：J. T. Schantz et al., *J Mater Sci*: *Mater Med*, 16, 807-19, 2005）

c）不同内部结构的 PP-TCP 复合骨架（数据来源：S. J. Kalita et al., *Mater Sci Eng C*, 23, 611-20, 2003）

零件进行了加工[108,110]。Oley 醇和商用熔模铸造用蜡（Investment Casting Wax，ICW）分别用作表面活性剂和粘结剂。在不同层、道路及长轴之间，使用0°、90°和±45°不同的角度，针对构建工艺流程参数对最终零件的均一性和各向同性的影响进行研究。研究结果表明，在前两种情况下，样品都出现了显著的翘曲现象。然而，使用+45°或-45°矢量角，却没有出现翘曲现象。粘结剂移除导致约1%的收缩，在烧结时产生16%~18%的大收缩。在移除粘结剂的过程中，使用0°和90°进行构建，道路向量方向的收缩率明显比垂直于道路方向高[108]。

蜂窝结构体的 MgO 掺杂氧化铝使用间接的陶瓷熔融沉积技术进行加工。分别用1-丁醇和 Darvan 821 作为消泡剂和分散剂开发陶瓷浆料。接着，将浆液浸渗到使用陶瓷熔融沉积技术加工的 ICW 模具中，然后对其进行干燥，移除粘结剂，最后在1600℃下进行烧结[118]。使用相同的技术加工马关节结构的氧化铝骨移植物[119]。Bandyopadhyay 等人将使用了陶瓷熔融沉积技术加工的氧化硅结构在1150℃下进行了铝，浸润通过这种工艺加工了微观结构可控的原位 Al/Al_2O_3 复合材料[120]。

我们已经采用直接和间接的陶瓷熔融沉积技术制造了 HA 和 TCP 结构。在直接工艺流程中，HA 粉末首先作为表面活性剂用硬脂酸进行涂抹，然后与粘结剂溶液进行混合，粘结剂溶液包括聚烯烃类粘结剂、聚乙烯蜡、烃树脂增粘剂和聚丁烯增塑剂。HA 骨架由55%（体积分数）的陶瓷单纤维制造。粘结剂燃尽（Binder Burnout，BBO）发生在550℃下，在1100℃下进行最终烧结[121]。采用间接工艺，制造各种 ICW 模具，以及使用包含食品分级 TCP 粉末的浆料进行渗透，以制作不同孔径尺寸和体积的3D TCP[122]。

Schantz 等人指出了利用熔融沉积成型技术，通过骨髓间充质干细胞制备的 CaP/PCL 骨架的成骨性能。CaP/PCL 单纤维通过含25%（质量分数）CaP 的 CaP/PCL 粒料熔融挤出制造。所制造的零件具有0/60°/120°（蜂窝状设计）的放平图案，如图5-12b 所示。结果表明：孔中的细胞按圆形和向心排列，而且在多观察到了细长细胞的多粘着斑[123]。

在陶瓷聚合物复合材料的生物医学应用中，在选择聚合物时，必须保证其无毒及具有可挤压性。Kalita 等人使用植物油作为增塑剂，VESTOWAX SH 105 pallets（Crenova，NJ）作为黏度调节剂，包括体积分数20.5%TCP 的纤维，对 TCP/聚丙烯（PP）生物相容性复合材料进行了加工。制造的具有不同内部结构的骨架如图5-12c 所示。结果表明：熔融沉积工艺能够对孔体积进行精确控制，并将孔体积从36%提高至40%和52%，强度从12.7MPa 逐渐减小至约10MPa[105]。

Pilleux 等人使用多材料熔融沉积成型技术（Fused Deposition of Multi-Materials，FDMM）制造 3D 氧化铝光子带隙结构。这种方法能够制造具有周期性结构的复杂设计。与传统方法相比，结构通过制造散装件制成，接着通过蚀刻和/或机械加工获得所需的介电性能，使用多材料熔融沉积技术可以更好地控制该结构。氧化铝原料通过在甲苯和 ECG-9 的硬脂酸溶液中混合 60% 和 62%（体积分数）氧化铝粉末制成，分别用作表面活性剂和热塑性粘结剂。ICW-06 被用作氧化铝的支撑材料，以一层层的方式对氧化铝和蜡进行沉积。脱蜡需要 10min。在脱蜡过程中，氧化锆粉末被用作氧化铝的耐火机械支撑材料，以防止在 BBO 过程中杆发生弯曲[124]。

5.6 陶瓷的分层实体制造技术

5.6.1 分层实体制造技术的历史与方法

分层实体制造技术由美国 Helisys 公司于 1991 年首次提出。分层实体制造技术使用陶瓷带状生坯片材制造 3D 零件[125]。在该方法中，通过堆叠多个片层制造 3D 实体。如图 5-13 所示，该体系包括：①一个可升降工作台；②一个送进机构，可以以卷的形式持续供应材料；③X 轴-Y 轴绘图仪。供给装置通过构建平台向工作台发送片层。片层背面涂有热熔胶粘结剂。利用热压滚筒熔化粘结剂，使片层与基底粘贴在一起。X 轴-Y 轴绘图仪根据当前层面的轮廓控制激光束进行层面切割。此外，多余的部分被切成方形，以便于在制成后去除[126]。在构建过程中，多余的零件一直留在构建堆积体中，用以支撑结构[127]。每一层切割完毕后，构建平台将向下移动一个片层的深度。逐层制作，直至整个片层制成。当全部片层制作完毕后，可运用切成方形这一方法将多余的废料去除[126,128]。

在制造陶瓷纸滚筒前应先制备悬浮液，包括陶瓷前体、增塑剂、粘结剂和分散剂。悬浮液的流变性质决定了纸张制备是否能够顺利完成、在干燥过程中形成裂缝的可能性、生坯密度及最终结构的均匀性[129]。悬浮液的黏度和剪切稀化可以通过赫歇尔和巴尔克莱模型确定[130]。

分散剂的含量对悬浮液的黏度有很大的影响[131]。大量的分散剂会大幅度地提高黏度，我们并不希望看到这一现象的发生，因为这样生坯密度将会降低，加热收缩将会增加[125]。悬浮液的黏度低于 20Pa・s 时会形成流体体系，而较高的黏度则会形成糊状体系，这对于分层实体制造工艺流程毫无帮助[132]。

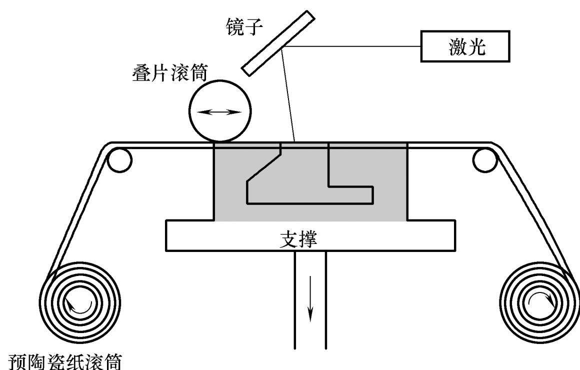


图 5-13 分层实体制造工艺流程示意图

（数据来源：N. Travitzky et al.，*J Am Ceram Soc*，91，3477-92，2008）

下一个步骤是纸的形成。为了形成连续片层的纸，制备好的悬浮液（包括纤维、粘结剂和助留剂）被转移到造纸机，陶瓷纸通过片层形成、压制、干燥、压延及轧制进行制备，如图 5-14 所示[133]。接着，预陶瓷纸滚筒被传送至分层实体制造机器，开始制造前面所讨论的 3D 结构。切成方形后，通过后期加工（包括树脂浸润或抛光），加强零件的强度和表面质量[134,135]。

在分层实体制造中，激光线能量可以根据下式进行计算

$$E_L = \frac{P_L}{V_L}$$

式中 P_L——激光功率；

V_L——扫描速度。

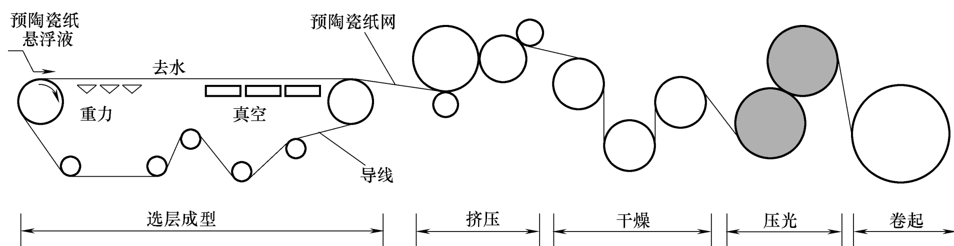


图 5-14 分层实体制造预陶瓷纸滚筒制备示意图

（数据来源：N. Travitzky et al.，*J Am Ceram Soc*，91，3477-92，2008）

E_L是切割和切成方形工艺流程中的一个关键因素。若 E_L过高，则会导致低片层被切割和预陶瓷纸的有机组分被氧化，而低的 E_L会导致纸的切割不充分。因此，E_L优化是必要的，以控制切割深度，推动切成方形工艺的顺利

进行[128]。

与其他快速原型方法相比，分层实体制造是一种比较高速的方法。此外，运行成本较低是其另一个优点。虽然分层实体制造是一个快速的方法，但切成方形这一工艺流程比较费时，而且，根据不同零件的几何形状和复杂性，还需要投入劳动力[126,136]。

5.6.2 分层实体制造加工陶瓷

Windsheimer 等人使用分层实体制造技术对致密 Si-SiC 进行加工。通过快速克滕成纸工艺制造预陶瓷纸，其包括 76.8%（质量分数）的碳化硅粉末，20%（质量分数）纤维素纸浆及 3.2%（质量分数）的保留剂和粘结剂。软化点为 60℃的热固性聚合粘结剂被用于涂敷片层。分层实体制造工艺流程使用一个 25 W 的 CO_2 激光器在波长为 10.6μm 的环境中进行[128]。

氧化铝分别通过使用 7%（质量分数）的聚乙烯醇缩丁醛（PVB）和聚醋酸乙烯酯作为粘结剂和胶粘剂制造而成。在 240～300℃下移除粘结剂，在 1580℃下烧结样品，虽然移除粘结剂不会造成任何损害，但烧结和冷却工艺流程却会导致变形和开裂。这表明加热速率和冷却速率对制造无损伤零件具有重要作用[137]。

分层实体制造已被用于制造 LiO_2-ZrO_2-SiO_2-Al_2O_3（LZSA）玻璃陶瓷。悬浮液通过蒸馏水中的玻璃粉末分散制备，聚丙烯酸铵作为分散剂，接着与聚乙烯醇进行混合，聚乙二醇、改进的脂肪酸和烷氧基化化合物分别用作粘结剂、增塑剂和防泡剂。玻璃陶瓷辊使用薄带成型机制造。功率为 16.8W 的连续波 CO_2 激光器被用于分层实体制造工艺中。图 5-15 所示为使用分层实体制造加工的具有均匀分布微观孔隙的零件[125,129]。

Weisensel 等人使用分层实体制造技术对 SiSiC 复合材料进行了加工。预陶瓷纸通过由纤维素纤维制成的市售滤纸的热解技术制备而成。粘结剂包括酚醛树脂、PVB、邻苯二甲酸苄丁酯，乙醇与热解纸粘结。其次是分层工序，在 800℃下进行额外的热解步骤。最后，在 1500℃下真空中进行硅浸润[134]。

虽然分层实体制造这种工艺流程方便易操作，但它仅适用于制造纤维增强复合材料。即使这样，如果有弯曲的表面，也将难以控制经分层实体制造加工和固化的组件产生翘曲现象。目前，在基于分层实体制造的陶瓷结构工艺方面，市场上尚未有供应商。然而，我们可以使用同一概念用粘纸和刀以低成本的方式，根据 CAD 文件生产 3D 零件。

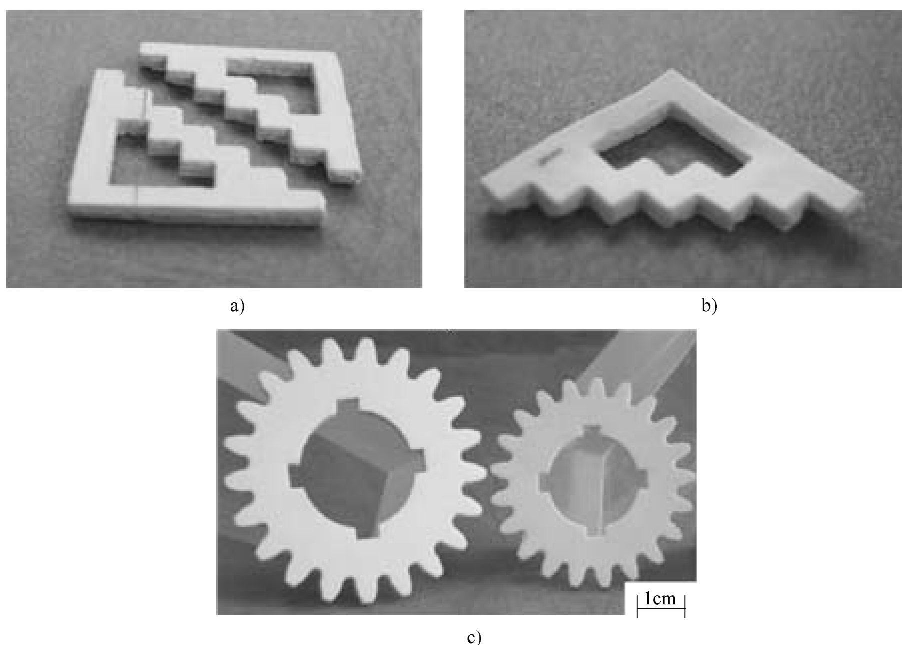


图 5-15 使用分层实体制造加工的 LZSA 玻璃陶瓷
a）阶梯状生坯样品 b）阶梯状烧结样品 c）齿轮结构（左：生坯样品，右：烧结样品）
（数据来源：C. M. Gomes et al.，*J Mater Process Tech*，206，194-201，2008；
C. M. Gomese et al.，*J Am Ceram Soc*，92，1186-91，2009）

5.7 激光近净成型技术™

5.7.1 激光近净成型技术的历史与方法

激光近净成型技术是一项已在市面上出售的3D打印工艺，用于制造金属零件。在该方法中，高达2kW的聚焦掺钕钇铝石榴石（Nd：YAG）激光用于熔化基底[138]。如图5-16所示，聚焦束在基底和金属粉末上形成一个小的熔融区域，金属粉末通过气体流注到熔融部。激光束移动，熔融区域迅速冷却并固化，形成一种与基底牢固结合的固体材料。在该方法中，冷却速度取决于加工参数，如横向速度和激光输出能量[139]。在第一层沉积之后，激光头向上移动，而第二层进行沉积。逐层制作，直到全部迭层制作完毕。

成功运用此方法的关键是激光束和粉末之间的相互作用[140]。一般地，通

过增加激光束的功率，以及降低激光束的直径和扫描速度可以增加特定激光能量输入，见下式[141]：

$$I=\frac{P}{vD}$$

式中 I——激光能量输入；

P——激光束功率；

v——扫描速度；

D——激光束直径。

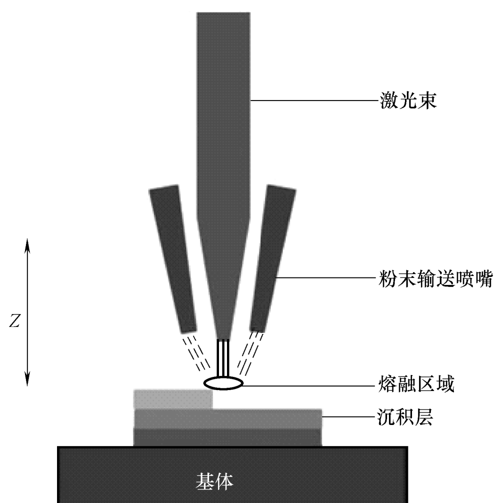


图 5-16 激光近净成型™加工示意图

加热区过小及冷却速度过快会形成沉积材料的精细显微结构[139]。通过改变冷却速度可以快速控制该方法中的微观结构[142,143]。在凝固过程中，热梯度（G）和凝固速度（R）决定了冷却速度（$\partial T/\partial t$）[144]：

$$R=\frac{1}{G}\cdot\frac{\partial T}{\partial t}$$

此外，根据下式，$\partial T/\partial t$ 与加工参数有关[145]：

$$\frac{\partial T}{\partial t}\propto\frac{k(T-T_0)^2}{P/V}$$

式中 k——材料的导热率；

T_0——基底温度；

P——激光束功率；

V——横向速度。

与其他的 3D 打印工艺不同，激光近净成型可以制造完全致密化的结构[146]。该方法的另一个优点是各种材料在一个单一组分中存在梯度沉积的可能性[147,148]。

使用该方法会产生热应力，这是该方法的主要缺点之一。由于激光近净成型的性质，小体积材料在一定时间内进行加热，导致在样品中的每一层形成巨大的温度梯度。此外，在第一层和第二层固化层之间产生热应力/应变沉积。由于热传递从顶层开始，因此凝固层发生热膨胀，从而导致在固化的第一层和正在凝固层的顶层分别形成压缩和拉伸应力。根据加工参数和应力，由于分层或开裂，可能会导致变形或失败[138]。由于热应力过高，因此并非所有的陶瓷

材料都可以使用激光近净成型技术进行加工[149]。在许多情况下，需要对利用激光近净成型技术制成的结构进行后期加工。此外，如果基底并非是最终产品的一个零件，则应对其进行移除[144]。

5.7.2 激光近净成型技术加工陶瓷

激光近净成型工艺可以在近净成形的环境中制造复杂的原型，这大大节省了加工时间和成本。已使用激光近净成型技术对具有不同形状的各种陶瓷进行了加工。

Liu 等人使用激光近净成型技术制造了无裂纹功能梯度的 TiC/Ti 复合材料。使用两个可控转速的单独粉末进料器，对功能梯度复合材料进行加工，具体方法是：对一种材料的粉末进料器旋转速度从零调至最大；随着层数的增加，将第二种材料的进料器的旋转速度从最大调至零。图 5-17a 所示为该结构的光学显微镜图像。底层由 α 钛及少量的 TiC 组成。TiC 浓度从底层到顶部逐渐增加，伴随着树突状或等轴颗粒结构。顶部的 TiC 浓度为 95%（体积分数）。图 5-17b~g 所示为不同层的样品的扫描电子显微镜微观结构[147]。使用 400W 和 500W 两种优化功率，也可以使不锈钢基底上形成无裂纹微观结构和高硬度的梯度组成的氧化铝涂层。Ni-20%（质量分数）Cr 粘合层在第一层上沉积。第一层至第三层的粉末进料速率从 13g/min 下降至 0，而在第一层至第三层的 Al_2O_3 进料速率从 0 增加至 14g/min，从第四层开始保持不变[150]。

激光近净成型也被用于生产颗粒增强金属基复合材料（Metallic Matrix Composites，MMCs）中[139、149、151]。使用传统工艺并不会轻易制得 MMCs，如粉末冶金技术或铸造技术。传统的粉末冶金工艺比较复杂，因此该产品的几何形状受到限制。另一方面，铸造会引起颗粒分离和无用的界面反应。与这些方法相比，对于 MMCs 加工而言，从时间、精力和成本方面来说，激光近净成型技术是一种比较有效的方法[139,149]。然而，使用非常精细和不规则颗粒仍然是利用激光近净成型技术制造 MMCs 的一个挑战。Zheng 等人使用尺寸高达 45μm 镍涂覆的 TiC 颗粒增强基于镍的 IN625 耐热合金。此工艺流程在氩环境中，使用功率为 650W 的激光进行，以防止发生氧化反应。在此工艺流程中，由于 TiC 颗粒的增强作用，镍涂层停留在 TiC 表面，基体的强度大大增强。此外，镍镀层使得粉末流动性以及激光束和 TiC 颗粒之间的互动性增强[149]。他们还对位于 Ti6V4Al 基体 MMCs 中的镍镀层 TiCs 颗粒进行了加工，如图 5-18a 所示。钛镍金属间相的形成导致强度显著增加，但韧性大大降低[139]。

激光近净成型技术一直用于制造用于生物医学应用的金属结构陶瓷涂层。激光近净成型的优点包括涂层的高结晶度、可控厚度及涂层和基底之间良好的

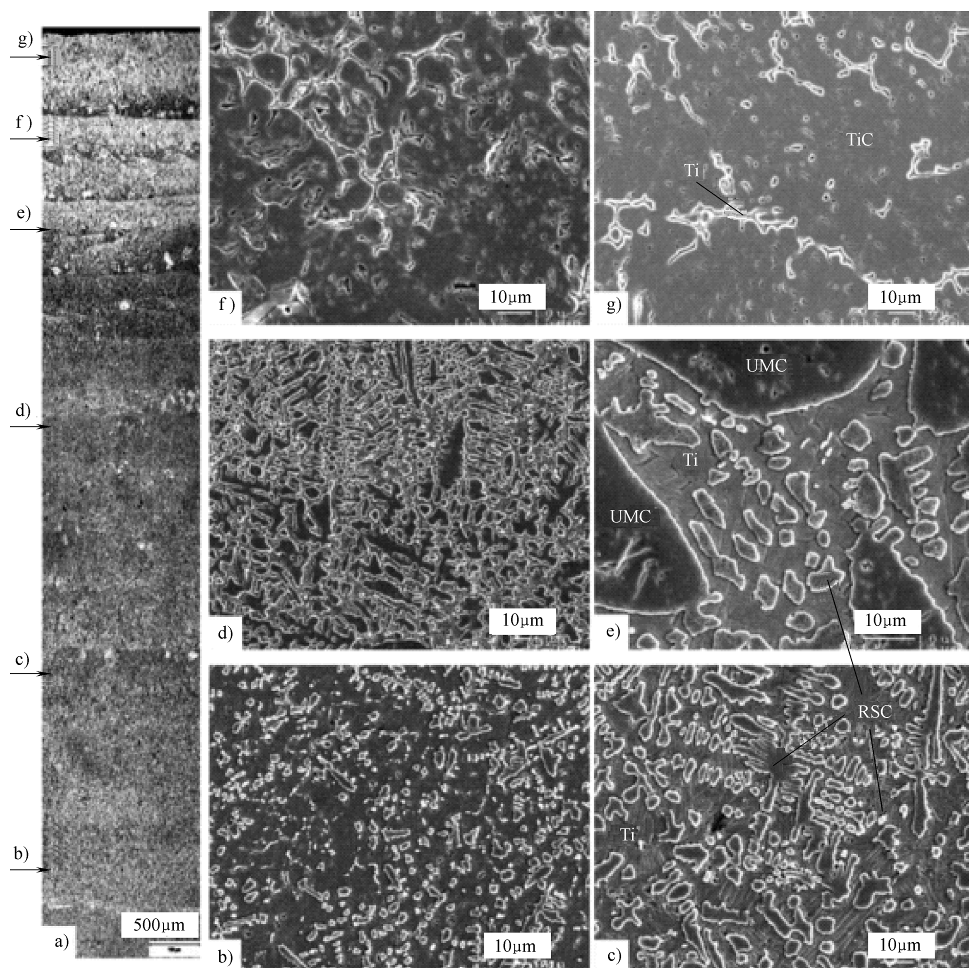


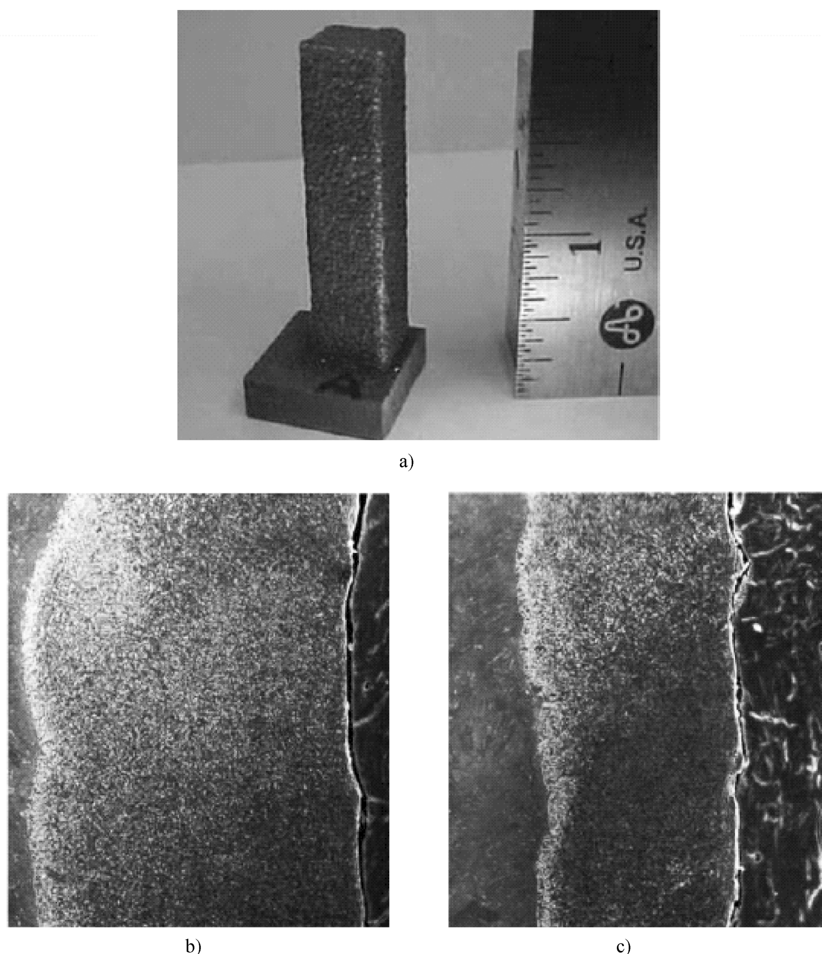
图 5-17　FGM 沉积的微观组织

a）沉积的光学显微镜照片　b）~g）在不同的位置 TiC 含量增加的扫描电子显微镜微观结构（UMC 和 RSC 分别表示未熔化和固化的 TiC 碳化物）

（数据来源：W. Liu，J. N. DuPont，*Scripta Mater*，48，1337-42，2003）

粘附。与之比较，其他方法（例如溶胶凝胶、浸渍涂层、仿生涂层和等离子喷洒）均无法实现上述的一个或多个优点。激光束功率、激光扫描速度和送粉量可以控制涂层厚度[140,148]。Roy 等人表明，功率从 400W 增加至 500W，会导致涂层厚度从 250μm 增加至 400μm（见图 5-18b、c）。如图 5-18d、e 所示，保持激光功率 500W 不变，减小扫描速度将会增加涂层厚度。粉末进料速率从 9g/min 提高至 13g/min，这会导致涂层厚度从 220μm 增加至 375μm（见图5-18e、f）。

除了涂层厚度，微观结构和涂层上的 TCP 含量随着粉末进料速率、激光束功率和扫描速度的变化而变化。Ti 晶粒在涂层的底部和顶部分别是柱状和等轴结构。提高粉末进料速率将会提高涂层上的 TCP 含量，而提高扫描速度则会使 TCP 体积分数下降[140]。此外，虽然 HA 和 Ti 之间的相互作用最小，在该涂层形成了部分钙钛矿（$CaTiO_3$）。与单层和多层涂层相比，在多层涂层的顶部上形成 HA 层，这表明了在钛熔融为 HA 的过程中，热转化显著下降[148]。



a)

b)　　c)

图 5-18　激光近净成型加工 MMC 实例

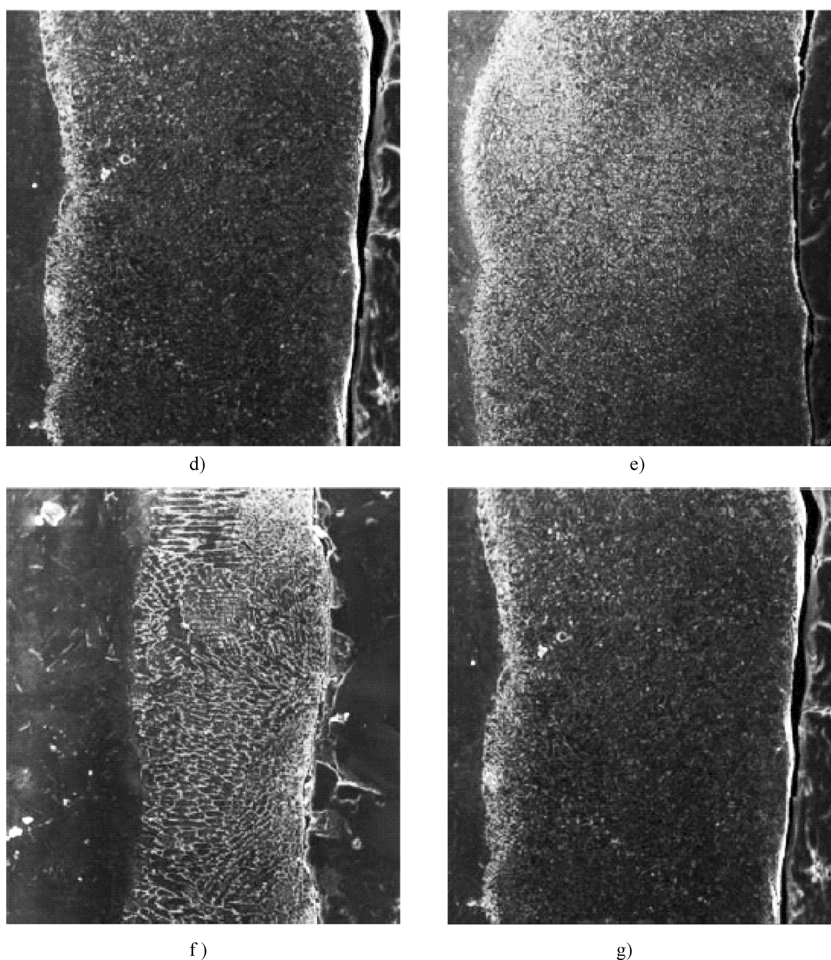
a）激光沉积的 Ti6Al4V+10%（质量分数）TiC/Ni 方块激光近净成型样本

（数据来自 B. Zheng et al，*Metall Mater Trans A*，39，1196-205，2008）

b）~g）使用激光近净成型技术制造的钛上的 TCP 涂层的扫描电子显微镜显微照片

b）扫描速度为 15mm/s，粉末进料速率为 13g/min，功率为 500W

c）扫描速度为 15mm/s，粉末进料速率为 13g/min，功率为 400W



d)　　e)

f)　　g)

图 5-18　激光近净成型加工 MMC 实例（续）

d）扫描速度为 15mm/s，粉末进料速率为 13g/min，功率为 500W

e）扫描速度为 10mm/s，粉末进料速率为 13g/min，功率为 500W

f）扫描速度为 9mm/s，粉末进料速率为 10g/min，功率为 500W

g）扫描速度为 13mm/s，粉末进料速率为 10g/min，功率为 500W

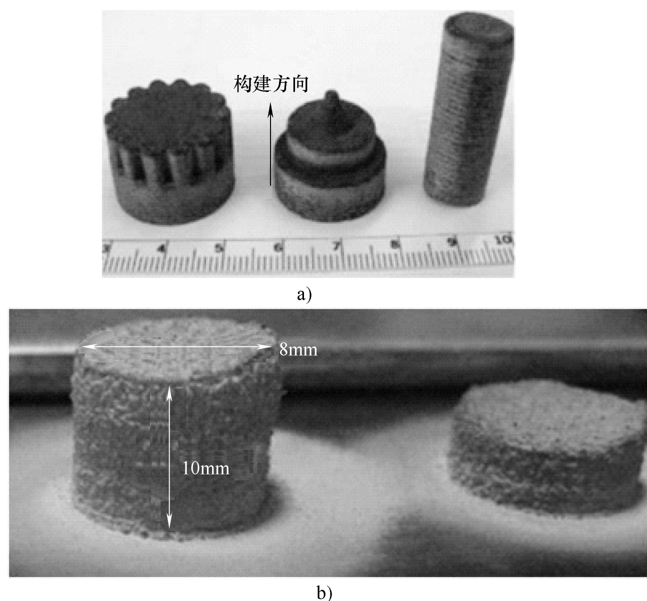
（数据来源：M. Roy et al.，*Acta Biomater*，4，324-33，2008）

Balla 等人提出了使用激光近净成型技术加工功能梯度钛系氧化钛（Ti-TiO_2）结构。梯度组成 TiO_2 是在多孔钛的顶层表面上形成 50%的 TiO_2 涂层，增加了钛植入物的硬度和润湿性，从而增强了它们的耐磨性和细胞物质间的相互作用[152]。他们还指出了激光近净成型技术可以在不锈钢上加工功能梯度氧化钇稳定氧化锆涂层。组合物在不锈钢基体上的粘结涂层成分从顶部的 100%

粘合层变为第三层的 100%YSZ 表面涂层。涂层制备在激光功率为 250W，扫描速度为 40mm/s 的环境中完成。组合物中的灰度可以通过将 YSZ 粉末进料速率从 0 增加至 144g/min 来实现，而粘结涂层粉末进料速率在第一层至第三层从 13g/min 降低为 0。针对微观结构的分析表明，柱状晶粒取向结构包括沿着涂层厚度的几个分段的裂纹，这使得所得到的结构适用于绝热的应用[153]。

激光近净成型一直用于制作致密且无裂缝的氧化铝零件。使用功率为 125W、扫描速度为 10mm/s、粉末进料速率为 14g/min 的激光，可制成密度为 94%的氧化铝零件。图 5-19a 所示为零件的光滑表面，表明该氧化铝颗粒已完全熔化，并使用所述的激光近净成型工作参数进行了再固化[138]。

致密和多孔 PZT 也可以使用激光近净成型技术进行制造。使用功率为 150W、扫描速度为 5mm/s、粉末进料速率为 1.3g/min 的激光，可制成具有合理介电性的无裂纹和致密的 PZT（见图 5-19b）。此外，当能量密度非常低时，不完全熔化和未结合颗粒的出现可以形成多孔结构[146]。



a)

b)

图 5-19 激光近净成型™加工结构

a）氧化铝（数据来源 V. K. Balla et al，*Int J Appl Ceram Technol*，5，234-42，2008）

b）PZT（数据来源：S. A. Bernard et al.，*Mater Sci Eng B-Adv*，72，85-8，2010）

5.8 自动注浆成型技术

自动注浆成型技术是一种 3D 打印工艺，靠机器人利用注射器获得陶瓷浆

料的计算机设计的沉积，包括水、微量化学改性剂和陶瓷粉末。图 5-20 所示为自动注浆成型工艺流程示意图。基本上，含水量约 15%的陶瓷混合物像奶昔般流动，然后沉积到加热的构造平台上，用于逐层构建 3D 陶瓷零件层[154]。这项新 3D 打印技术是在新墨西哥州阿尔伯克基桑迪亚国家实验室开发出来的。与其他 3D 打印技术相比，自动注浆成型技术最明显的好处是，整个过程（包括制造、干燥和烧结）可以在 24h 内完成[154,155]。通过这种方式，工程师能够尽快修改零件设计，确保它在运行。

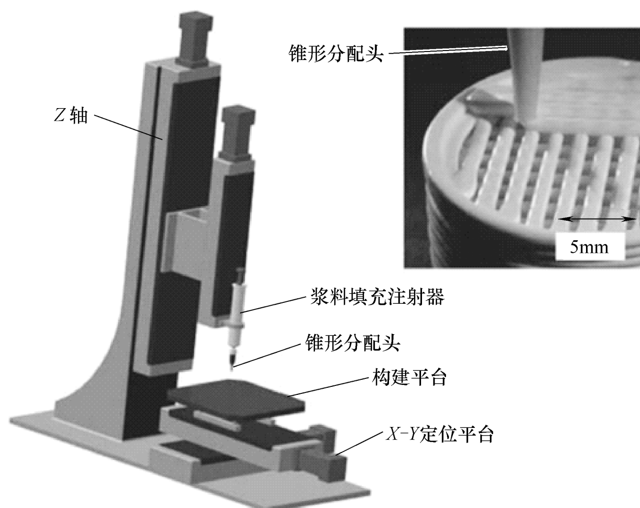


图 5-20　自动注浆成型工艺流程示意图

（数据来源：J. N. Stuecker et al.，*J Mater Process Technol*，142，318-25，2003）

Stuecker 等人使用自动注浆成型技术，通过莫来石水悬浮液和有机聚电解质用作分散剂来制造零件。颗粒间的力通过沉淀和黏度数据进行表征。控制悬浮液的 pH 和抗衡离子添加，来优化莫来石悬浮液，以用于自动注浆成型工艺。图 5-21 所示为自动注浆成型工艺流程后的生坯零件结构。此外，使用自动注浆成型的零件被烧结至高达 1650℃，零件可获得高于 96%的密度[156]。最近，一种由 SiC、Al_2O_3 和 Y_2O_3组成的浓缩、水性胶体陶瓷浆用于通过自动注浆成型建立具有复杂几何形状的零件。完成自动注浆成型、干燥及煅烧工艺流程后，在 1700℃下氩气中通过放电等离子烧结烧制生坯零件。烧结而成的结构显示的平均粒径大约为 1~2μm，理论密度超过 97%，与其他 3D 打印技术相比，利用自动注浆成型的结构特征更明显[157]。

随着这项新技术的发展，自动注浆成型也被应用于构建医疗设备和组织工程骨架中。由于磷酸钙的生物相容性非常好，因此这种陶瓷在自动注浆成型工

艺中经常可以看到。

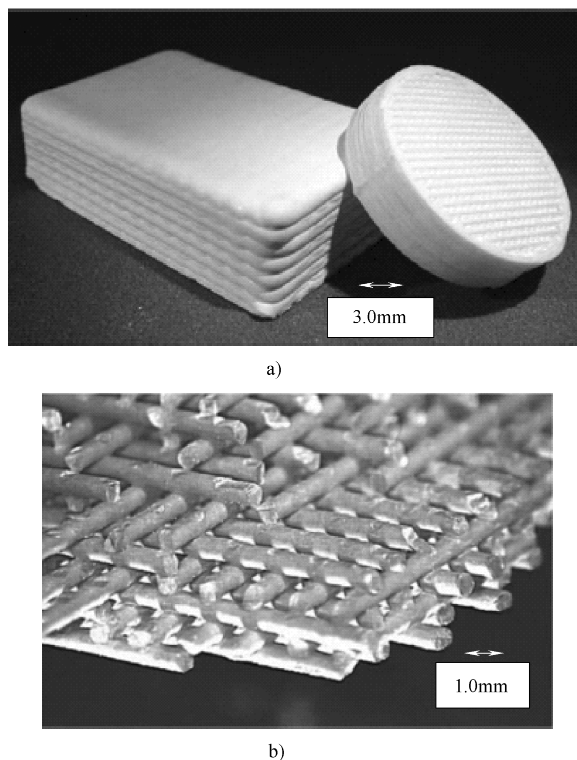


图 5-21 使用莫来石悬浮液（一种体积分数为 52%的屈服-假塑性流变学悬浮液）的自动注浆成型工艺实例
（数据来源：J. N. Stuecker et al. , *J Mater Process Technol*，142，318-25，2003）

Miranda 等人通过自动注浆成型技术使用 TCP 生产骨架，应用于骨科。他们对 TCP 的粒度和形态进行了优化，用于制备适用于自动注浆成型的悬浮液。事实证明，较小的颗粒尺寸和较低表面积的 TCP 粉末更适用于浆料制备。同时，通过对微观结构及热处理进行分析，利用自动注浆成型技术制造的骨架具有独特的性能，可应用于骨组织工程中[158]。Russias 等人还提出了利用 HA 或骼/聚乳酸或聚己内酯浆，使用自动注浆成型技术制备组织工程骨架。他们对在模拟体液浸没前后的机械属性进行了为期 20 天的表征记录。记录表明，它与有机相和无机相的比率有着极大的关联，且可以根据不同的应用对其进行控制[159]。各种陶瓷复合浆料被用于自动注浆成型。多种陶瓷悬浮液体系见表 5-5。

表 5-5　用于自动注浆成型的陶瓷浆料

陶瓷颗粒	其他成分	相对密度	参考
莫来石	聚合电解质	密度>96%	[158]
磷酸三钙	Darvan®丙分散剂、羟丙基甲基纤维素和聚乙烯亚胺	密度<92%	[158]、[160]
HA、生物玻璃 4S35 和金属合金（6P53B）	聚乳酸和聚己内酯（PCL）	未提及	[159]
羟磷灰石	Darvan® C 分散剂、羟丙基甲基纤维素和聚乙烯亚胺	未提及	[160]、[161]
纳米生物活性玻璃（nBG）	壳聚糖（Chit）	未提及	[162]
β-SiC，Al_2O_3 和 Y_2O_3	H-PEI（高分子量）（聚乙烯亚胺）和 L-PEI	密度>97%	[157]
HA	PCL 和 CNTs	未提及	[163]
生物玻璃 45S5	羧甲基纤维素（CMC）	未提及	[164]

自动注浆成型技术面临的挑战是如何开发出适用于沉积工艺的陶瓷浆料。优异的陶瓷浆料应包含比液体更多的固体，同时应具有流体状的黏稠度，以便最大限度地减小干燥和收缩的量[154]。对新的陶瓷浆料体系的研究从未停止。此外，如何长时间地存储这些浆料也是一个挑战。

5.9　陶瓷 3D 打印未来的发展趋势

在不同材料中，陶瓷的制造可能是最具挑战性的，因为陶瓷的熔点高，抗热震性低，且具有固有的脆性。使用 3D 打印陶瓷这一工艺令人兴奋，因为它可以将多个步骤合并为一个操作步骤。然而，大多数 3D 打印工艺生产的生坯陶瓷结构还需要进一步的后期加工，如移除粘结剂和烧结。大尺寸陶瓷零件在其热处理后期加工中产生的开裂和变形问题受到了极大的关注，而 3D 打印技术特别适用于制造尺寸小或多孔的零件。骨移植物便是这种应用之一。使用 3D 打印技术制造多孔骨移植物正成为一个非常热门的研究领域。骨组织工程需要具有生物活性和生物可吸收性的陶瓷，其复杂的多孔网络可以模仿骨结构。3D 打印技术的应用可以帮助加工这些具有受控的孔隙尺寸、孔隙与孔隙之间互连性及适合的体积分数孔隙率的结构。3D 打印技术也有助于使这些结构可以根据计算机断层摄影或磁共振成像扫描捕捉到的

个人骨缺损情况制造满足患者特异性的结构[119]。当植入体内时，这些结构也可用于引导组织整合。典型孔径>300μm，孔体积介于10%和80%之间且具有广泛互连性的结构是理想结构。这种结构有助于诱导新组织向内生长和血管形成（例如血管生成或血管发生），以提高骨整合及减少愈合时间。除了骨组织工程骨架的尺寸和形状外，也可以对组合物进行量身定制，使其用于这些结构，包括通过尖锐的或梯度组成变化构建多种材料。Bose等人提出了以 SiO_2 和ZnO作为骨组织工程掺杂剂的一种新型3D打印多孔TCP骨架，如图5-22a所示[89]。体内结果表明，由于添加了掺杂剂，骨架具有增强血管生成和成骨能力的良好生物相容性，如图5-22b所示。如图5-22c所示，在大鼠和兔股骨远端骨模型中使用，基于粉末床的喷墨3D打印陶瓷骨架时，成骨和血管生成得到了改善[165,166]。通过添加细胞，可以对这些3D打印结构进行进一步的修改，以提高体内骨生物学性能和愈合能力。大多数人对将药物和蛋白质添加至这些结构中的研究也特别感兴趣。总体而言，预计应用于骨组织工程的各种生物陶瓷和生物陶瓷高分子复合材料的3D打印技术将在未来几年得到快速发展。

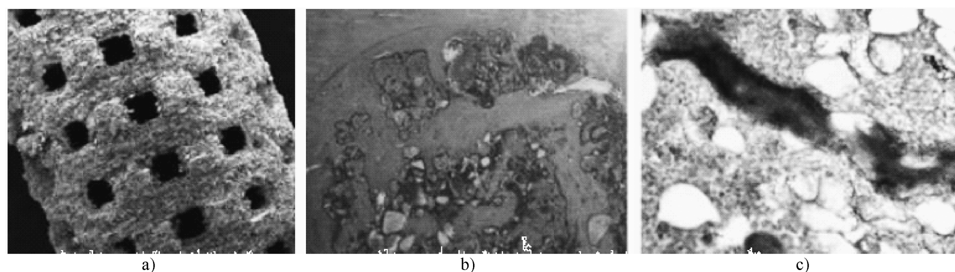


图5-22　3D打印多孔TCP骨架

a）3D打印受控孔隙率陶瓷骨架　b）改进的成骨

c）在大鼠和兔股骨远端模型中使用时产生的血管生成现象

除了生物陶瓷，多孔陶瓷结构也可以用于其他应用，例如过滤、传感器和骨架的复合材料，它们都有望伴随着陶瓷3D打印的发展发挥其作用，可以对微观和宏观结构进行同时控制。3D打印技术有望在结构和功能应用方面对陶瓷涂层产生影响，虽然这些涂层可能不会有很多层的厚度，但可以满足量身定制的成分的特定定位需求，只改变表面性能。我们可能需要改变这种表面性能，以增强耐高温、耐磨损和耐腐蚀性，或增加电荷存储能力。事实上，这些涂层部分也可用于修复现有设备。据预测，3D打印的固有灵活性以及成分控制的其他好处对制造陶瓷涂层有着显著的影响。

除了所提及的3D打印技术外，近年来其他厂商和工艺正在日益受到关注，如Lithoz公司、Ceradrop公司和大面积无掩膜光聚合（Large Area Maskless Photopolymerization，LAMP）和Ceradrop。大多数工艺目前正处于开发阶段或刚引进市场，因此，能够独立评估它们对科学所做出的贡献的资料非常有限。在Lithoz基于光刻技术的陶瓷制造（Lithography-based Ceramic Manufacturing，LCM）工艺中，可以通过其中包含均匀分散陶瓷颗粒的光敏树脂选择性固化性能制备高性能陶瓷零件。光聚合物作为粘结剂，能够适应生坯的高密度。在此方法中使用了LED技术，接着进行传统的脱脂和烧结流程，从而制造出与批量生产相比具有高密度、精细细节、优异的表面质量及材料性能的陶瓷零件。在LAMP的情况中，作为一种立体平版打印的工艺，根据CAD文件，利用UV光可以对陶瓷树脂的薄层进行固化。类似于其他3D打印工艺流程，逐层重复此LAMP步骤，直到整个零件制造完成。与传统的熔模铸造相比，从时间和成本方面来说，LAMP的效果更明显。Ceradrop开发了一种打印机，其具有多个打印头，来自不同的制造商，如Dimatix、美能达（Minolta）及柯尼卡（Konica）等，还有各种后期加工方式，如紫外线、红外线及光子学等。

最后，陶瓷3D打印技术仍处于起步阶段，而新技术正广泛应用于如柔性电子和半导体器的薄微观结构中。如何将陶瓷加工技术应用于大规模批量结构，这仍然是一个难题。我们需要对陶瓷3D打印技术进行进一步的研究和开发，使其成为直接小批量制造结构、功能或生物陶瓷零件的一种流行方式。

5.10 结语

本章对陶瓷的七种不同3D打印流程进行了较为详细的研究，其工艺步骤及优缺点见表5-6。尽管采用3D打印技术的陶瓷加工始于20世纪90年代初，但其应用仍然不够广泛。主要原因是由于颗粒大小、形状和表面能的变化，大部分流程优化需要在粉末间进行。此外，由于开裂或分层，大型陶瓷零件几乎不可能致密。最后，现今甚至没有专用机器用于陶瓷打印。然而，对基于陶瓷的3D打印技术的需求不断增长，我们希望未来对3D打印陶瓷技术有更多的研究和开发。除了生坯成型技术，基于激光的陶瓷结构的直接致密化技术也令人兴奋和充满希望。最后，在不久的将来，可能会看到陶瓷复合材料的制造方法和各种3D打印技术更多地应用于现实生活中。

表 5-6 陶瓷材料 3D 打印技术

工艺技术	工艺过程	优缺点
选择性激光烧结技术	1. 预热陶瓷粉 2. 工艺室填充氮气以避免氧化，采用 CO_2 激光扫描 3. 冷却以移除零件	优点： 1. 成型复杂几何形状 2. 不需要支撑材料 缺点： 1. 构件密度低 2. 无法成型大尺寸零件
喷墨 3D 打印技术	1. 用滚筒在辊床上喷洒粉末 2. 在建造层上选择性喷涂粘结/印刷溶液 3. 干燥、制粉和烧结零件	优点： 1. 不需要支撑 2. 材料应用范围广 缺点： 1. 机械强度低 2. 制粉工艺较难 3. 陶瓷/粘结系统有局限性
熔融沉积成型技术	1. 将陶瓷粉和聚合物载体进行混合 2. 使用液化器和喷嘴的沉积衬底 3. 聚合物移除和烧结	优点： 1. 陶瓷含量高，没有空隙 2. 各层之间粘结完整 缺点： 1. 单纤维制造 2. 陶瓷/粘合系统优化 3. 后续工艺步骤具有挑战性
分层实体制造技术	1. 准备陶瓷纸 2. 用激光切纸 3. 将最终零件切成方形并烧结	优点： 1. 控制显微结构来加工全致密结构 2. 进程较快 3. 成本较低 缺点： 需要进行后期加工，包括切成方形、表面处理和烧结
激光近净成型技术	1. 使用 Nd:YAG 激光器熔化基底 2. 向熔化区域注入陶瓷粉 3. 通过移动激光来进行冷却	优点： 1. 控制显微结构的全致密结构加工 2. 能够控制构成 3. 梯度材料的沉积 缺点： 1. 需要后期加工 2. 分辨率和表面粗糙度差
自动注浆成型技术	1. 准备陶瓷浆料 2. 堆积加热的建筑平台 3. 干燥和烧结	优点： 高效，完成整个流程不超过 24h 缺点： 圆木式构造让该方法准确度降低

参考文献

[1] C. W. Hull, Apparatus for production of three-dimensional objects by stereolithography, US Patent # 4, 575, 330, 1986.

[2] 3D Printing Process—What is Stereolithography (SLA)? THRE3D n. d.

[3] T. Chartier, C. Chaput, F. Doreau, M. Loiseau, Stereolithography of structural complex ceramic parts. *J Mater Sci* 2002; 37: 3141-7.

[4] M. L. Griffith, J. W. Halloran, Ultraviolet curable ceramic suspensions for stereolithography of ceramics. *Manuf Sci Eng* 1994; 68-2: 529-34.

[5] C. Hinczewski, S. Corbel, T. Chartier, Ceramic suspensions suitable for stereolithography. *J Eur Ceram Soc* 1998; 18: 583-90.

[6] S. Kanehira, S. Kirihara, Y. Miyamoto, Fabrication of TiO_2-SiO_2 photonic crystals with diamond structure. *J Am Ceram Soc* 2005; 88: 1461-4.

[7] T. Chartier et al., Fabrication of millimeter wave components via ceramic stereo-and microstereolithography processes. *J Am Ceram Soc* 2008; 91: 2469-74.

[8] R. Felzmann et al., Lithography-based additive manufacturing of cellular ceramic structures. *Adv Eng Mater* 2012; 14: 1052-8.

[9] J. Y. Kim, J. W. Lee, S. -J. Lee, E. K. Park, S. -Y. Kim, D. -W. Cho, Development of a bone scaffold using HA nanopowder and micro-stereolithography technology. *Microelectron Eng* 2007; 84: 1762-5.

[10] O. Dufaud, S. Corbel, Stereolithography of PZT ceramic suspensions. *Rapid Prototyp J* 2002; 8: 83-90.

[11] O. Dufaud, P. Marchal, S. Corbel, Rheological properties of PZT suspensions for stereolithography. *J Eur Ceram Soc* 2002; 22: 2081-92.

[12] G. A. Brady, J. W. Halloran, Stereolithography of ceramic suspensions. *Rapid Prototyp J* 1997; 3: 61-5.

[13] C. Hinczewski, S. Corbel, T. Chartier, Stereolithography for the fabrication of ceramic three-dimensional parts. *Rapid Prototyp J* 1998; 4: 104-11.

[14] A. Greco, A. Licciulli, A Maffezzoli, Stereolithography of ceramic suspensions. *J Mater Sci* 2001; 36: 99-105.

[15] A. Licciulli, C. Esposito Corcione, A. Greco, V. Amicarelli, A. Maffezzoli, Laser stereolithography of ZrO_2 toughened Al_2O_3. *J Eur Ceram Soc* 2005; 25: 1581-9.

[16] C. E. Corcione, A. Greco, F. Montagna, A. Licciulli, A. Maffezzoli, Silica moulds built by stereolithography. *J Mater Sci* 2005; 40: 4899-904.

[17] J. H. Jang, S. Wang, S. M. Pilgrim, W. A. Schulze, Preparation and Characterization of Barium Titanate Suspensions for Stereolithography. *J Am Ceram Soc* 2000; 83: 1804-6.

[18] S. Kirihara, Y. Miyamoto, K. Takenaga, M. W. Takeda, K. Kajiyama, Fabrication of electromagnetic crystals with a complete diamond structure by stereolithography. *Solid State Commun* 2002; 121: 435-9.

[19] I. M. Krieger, T. J. Dougherty, A mechanism for non-Newtonian fiow in suspensions of rigid spheres. *Trans Soc Rheol* 1957-1977 1959; 3: 137-52.

[20] M. L. Griffith, J. W. Halloran. Freeform fabrication of ceramics via stereolithography. *J Am Ceram Soc* 1996; 79: 2601-8.

[21] P. F. Jacobs, *Rapid Prototyping & Manufacturing: Fundamentals of Stereolithography*. Dearborn, MI: Society of Manufacturing Engineers; 1992.

[22] W. Zimbeck, M. Pope, R. W. Rice, Microstructures and strengths of metals and ceramics made by photopolymer-based rapid prototyping. *Solid Free Fabr Proc* 1996: 411-18.

[23] M. L. Griffith, T. -M. Chu, W. Wagner, J. W. Halloran, Ceramic stereolithography for investment casting and biomedical applications. *Proc Solid Free Fabr Symp Austin Tex*, Edited by H. L. Marcus, J. J. Beaman, J. W. Barlow, D. L. Bourell and R. H. Crawford, The University of Texas at Austin, Austin, TX, 1995: 31-8.

[24] W. Z. Zhou, D. Li, Z. W. Chen, S. Chen, Direct fabrication of an integral ceramic mould by stereolithography. *Proc Inst Mech Eng Part B J Eng Manuf* 2010; 224: 237-43.

[25] H. Wu, D. Li, N. Guo, Fabrication of integral ceramic mold for investment casting of hollow turbine blade based on stereolithography. *Rapid Prototyp J* 2009; 15: 232-7.

[26] H. Wu, D. Li, Y. Tang, B. Sun, D. Xu, Rapid fabrication of alumina-based ceramic cores for gas turbine blades by stereolithography and gelcasting. *J Mater Process Technol* 2009; 209: 5886-91.

[27] C. E. Corcione, F. Montagna, A. Greco, A. Licciulli, A. Maffezzoli, Free form fabrication of silica moulds for aluminium casting by stereolithography. *Rapid Prototyp J* 2006; 12: 184-8.

[28] O. Dufaud, S. Corbel, Oxygen diffusion in ceramic suspensions for stereolithography. *Chem Eng J* 2003; 92: 55-62.

[29] A. Buerkle, K. Brakora, K. Sarabandi, Fabrication of a DRA array using ceramic stereolithography. *Antennas Wirel Propag Lett* 2006; 5: 479-82.

[30] N. Delhote, D. Baillargeat, S. Verdeyme, C. Delage, C. Chaput, Innovative shielded high dielectric resonator made of alumina by layer-by-layer stereolithography. *IEEE Microw Wirel Compon Lett* 2007; 17: 433-5.

[31] K. F. Brakora, J. Halloran, K. Sarabandi. Design of 3-D monolithic MMW antennas using ceramic stereolithography. *IEEE Trans Antennas Propag* 2007; 55: 790-7.

[32] N. Delhote, D. Baillargeat, S. Verdeyme, C. Delage, C. Chaput, Ceramic layer-by-layer stereolithography for the manufacturing of 3-D millimeter-wave filters. *IEEE Trans Microw Theory Tech* 2007; 55: 548-54.

[33] I. Gibson, D. W. Rosen, B. Stucker, *Additive Manufacturing Technologies*. Boston, MA: Springer, 2010.

[34] D. T. Pham, R. S. Gault, A comparison of rapid prototyping technologies. *Int J Mach Tools Manuf* 1998; 38: 1257-87.

[35] Y. -C. Hagedorn, N. Balachandran, W. Meiners, K. Wissenbach, R. Poprawe, SLM of net-shaped high strength ceramics: New opportunities for producing dental restorations. *Proc Solid Free Fabr Symp*, Edited by J. J. Beaman and D. L. Bourell, The University of Texas at Austin, Austin, TX, 2011: 536-46.

[36] K. Shahzad, J. Deckers, Z. Zhang, J. -P. Kruth, J. Vleugels, Additive manufacturing of zirconia parts by indirect selective laser sintering. *J Eur Ceram Soc* 2014; 34: 81-9.

[37] I. Shishkovsky, I. Yadroitsev, P. Bertrand, I. Smurov, Alumina-zirconium ceramics synthesis by selective laser sintering/melting. *Appl Surf Sci* 2007; 254: 966-70.

[38] P. Bertrand, F. Bayle, C. Combe, P. Goeuriot, I. Smurov, Ceramic components manufacturing by selective laser sintering. *Appl Surf Sci* 2007; 254: 989-92.

[39] C. Shuai, P. Li, J. Liu, S. Peng, Optimization of TCP/HAP ratio for better properties of calcium phosphate scaffold via selective laser sintering. *Mater Charact* 2013; 77: 23-31.

[40] C. Shuai, C. Gao, Y. Nie, H. Hu, Y. Zhou, S. Peng, Structure and properties of nano-hydroxyapatite scaffolds for bone tissue engineering with a selective laser sintering system. *Nanotechnology* 2011; 22: 28: 5703.

[41] C. Shuai, C. Gao, Y. Nie, H. Hu, H. Qu, S. Peng, Structural design and experimental analysis of a selective laser sintering system with nano-hydroxyapatite powder. *J Biomed Nanotechnol* 2010; 6: 370-4.

[42] T. Czelusniak, F. L. Amorim, A. Lohrengel, C. F. Higa, Development and application of coppernickel zirconium diboride as EDM electrodes manufactured by selective laser sintering. *Int J Adv Manuf Technol* 2014; 72: 905-17.

[43] J. Liu, H. Hu, P. Li, C. Shuai, S. Peng, Fabrication and characterization of porous 45S5 glass scaffolds via direct selective laser sintering. *Mater Manuf Process* 2013; 28; 6: 610-15

[44] E. Y. Tarasova, G. V. Kryukova, A. L. Petrov, I. V. Shishkovsky, Structure and properties of porous PZT ceramics synthesized by selective laser sintering method. *SPIE Proc* 2000; 3933: 502-4

[45] H. -C. Yen, A new slurry-based shaping process for fabricating ceramic green part by selective laser scanning the gelled layer. *J Eur Ceram Soc* 2012; 32: 3123-8.

[46] F. Klocke, C. Derichs, C. Ader, A. Demmer, Investigations on laser sintering of ceramic slurries. *Prod Eng* 2007; 1: 279-84.

[47] X. Tian, D. Li, J. G. Heinrich, Rapid prototyping of porcelain products by layer-wise slurry deposition (LSD) and direct laser sintering. *Rapid Prototyp J* 2012; 18: 362-73.

[48] F. -H. Liu, Synthesis of biomedical composite scaffolds by laser sintering: Mechanical properties and in vitro bioactivity evaluation. *Appl Surf Sci* 2014; 297: 1-8.

[49] H. C. Yen, H. H. Tang, Study on direct fabrication of ceramic shell mold with slurry-based ceramic laser fusion and ceramic laser sintering. *Int J Adv Manuf Technol* 2012; 60: 1009-15.

[50] A. Gahler, J. G. Heinrich, J. Günster, Direct laser sintering of Al_2O_3-SiO_2 dental ceramic components by layer-wise slurry deposition. *J Am Ceram Soc* 2006; 89: 3076-80.

[51] F. -H. Liu, Y. -K. Shen, J. -L. Lee, Selective laser sintering of a hydroxyapatite-silica scaffold on cultured MG63 osteoblasts in vitro. *Int J Precis Eng Manuf* 2012; 13: 439-44.

[52] D. Drummer, D. Rietzel, F. Kühnlein, Development of a characterization approach for the sintering behavior of new thermoplastics for selective laser sintering. *Phys Procedia* 2010; 5: 533-42.

[53] K. Liu, Y. Shi, C. Li, L. Hao, J. Liu, Q. Wei, Indirect selective laser sintering of epoxy resin-Al_2O_3 ceramic powders combined with cold isostatic pressing. *Ceram Int* 2014; 40: 7099-106.

[54] L. Cardon et al. , Polystyrene-coated alumina powder via dispersion polymerization for indirect selective laser sintering applications. *J Appl Polym Sci* 2013; 128: 2121-8

[55] J. Deckers, J. -P. Kruth, K. Shahzad, J. Vleugels. Density improvement of alumina parts produced through selective laser sintering of alumina-polyamide composite powder. *CIRP Ann-Manuf Technol* 2012; 61: 211-14.

[56] A. M. Waetjen, D. A. Polsakiewicz, I. Kuhl, R. Telle, H. Fischer, Slurry deposition by airbrush for selective laser sintering of ceramic components. *J Eur Ceram Soc* 2009; 29: 1-6.

[57] H. -H. Tang, M. -L. Chiu, H. -C. Yen, Slurry-based selective laser sintering of polymer-coated ceramic powders to fabricate high strength alumina parts. *J Eur Ceram Soc* 2011; 31: 1383-8.

[58] J. C. Nelson, N. K. Vail, J. W. Barlow, J. J. Beaman, D. L. Bourell, H. L. Marcus, Selective laser sintering of polymer-coated silicon carbide powders. *Ind Eng Chem Res* 1995; 34: 1641-51.

[59] R. D. Goodridge, D. J. Wood, C. Ohtsuki, K. W. Dalgarno, Biological evaluation of an apatitemullite glass-ceramic produced via selective laser sintering. *Acta Biomater* 2007; 3: 221-31.

[60] K. C. R. Kolan, M. C. Leu, G. E. Hilmas, R. F. Brown, M. Velez, Fabrication of 13-93 bioactive glass scaffolds for bone tissue engineering using indirect selective laser sintering. *Biofabrication* 2011 ; 3: 025004.

[61] J. Zhao, W. B. Cao, J. T. Li, Z. Han, Y. H. Li, C. C. Ge, Selective laser sintering of Si_3N_4 and Al_2O_3 ceramic powders ceramic powders. *Key Eng Mater* 2008; 368-372: 858-61.

[62] B. Ma, L. Lin, X. Huang, Q. Hu, M. Fang, Bone tissue engineering using beta-tricalcium

phosphate scaffolds fabricated via selective laser sintering. *Knowl Enterp Intell Strateg Prod Des Manuf Manag* 2006；207：710-16.

[63] D. M. Gureev, R. V. Ruzhechko, I. V. Shishkovskii, Selective laser sintering of PZT ceramic powders. *Tech Phys Lett* 2000；26：262-4.

[64] D. Liu, J. Zhuang, C. Shuai, S. Peng, Mechanical properties´ improvement of a tricalcium phosphate scaffold with poly-l-lactic acid in selective laser sintering. *Biofabrication* 2013；5：025005.

[65] C. Shuai, J. Zhuang, H. Hu, S. Peng, D. Liu, J. Liu, In vitro bioactivity and degradability of β-tricalcium phosphate porous scaffold fabricated via selective laser sintering：Properties of β-TCP Porous Scaffold. *Biotechnol Appl Biochem* 2013；60：266-73.

[66] E. M. Sachs et al., Three-dimensional printing techniques, US Patent #5, 204, 055, 1993.

[67] S. Bose, S. Vahabzadeh, A. Bandyopadhyay, Bone tissue engineering using 3D printing. *Mater. Today* 2013；16：496-504.

[68] P. H. Warnke et al., Ceramic scaffolds produced by computer-assisted 3D printing and sintering：Characterization and biocompatibility investigations. *J Biomed Mater Res* 2010；93B：212-17.

[69] E. Vorndran et al., 3D powder printing of β-tricalcium phosphate ceramics using different strategies. *Adv Eng Mater* 2008；10：B67-B71.

[70] B. Leukers et al., Biocompatibility of ceramic scaffolds for bone replacement made by 3D printing. *Mater Wiss Werkstofftech* 2005；36：781-7.

[71] A. Zocca, C. M. Gomes, E. Bernardo, R. Müller, J. Günster, P. Colombo, LAS glass-ceramic scaffolds by three-dimensional printing. *J Eur Ceram Soc* 2013；33：1525-33.

[72] S. Tarafder et al., Microwave-sintered 3D printed tricalcium phosphate scaffolds for bone tissue engineering. *J Tissue Eng Regen Med* 2013；7：631-41.

[73] H. Hausner, Powder characteristics and their effect on powder processing. *Powder Technol* 1981；30：3-8.

[74] S. A. Uhland et al., Strength of green ceramics with low binder content. *J Am Ceram Soc* 2001；84：2809-18.

[75] S. Amirkhani, R. Bagheri, A. Zehtab Yazdi, Effect of pore geometry and loading direction on deformation mechanism of rapid prototyped scaffolds. *Acta Mater* 2012；60：2778-89.

[76] S. Maleksaeedi, H. Eng, F. E. Wiria, T. M. H. Ha, Z. He, Property enhancement of 3D-printed alumina ceramics using vacuum infiltration. *J Mater Process Tech* 2014；214：1301-6.

[77] B. C. Gross, J. L. Erkal, S. Y. Lockwood, C. Chen, D. M. Spence, Evaluation of 3D printing and its potential impact on biotechnology and the chemical sciences, *Anal Chem* 2014；86：3240–3253.

[78] J. Suwanprateeb, R. Sanngam, T. Panyathanmaporn, Infiuence of raw powder preparation

routes on properties of hydroxyapatite fabricated by 3D printing technique. *Mater Sci Eng C* 2010；30：610-17.

[79] A. Doraiswamy, T. M. Dunaway, J. J. Wilker, R. J. J. Narayan, Inkjet printing of bioadhesives, *Biomed Mater Res*, *Part B*：*Appl Biomater* 2009；89B：28-35.

[80] A. Khalyfa et al. , Development of a new calcium phosphate powder-binder system for the 3D printing of patient specific implants. *J Mater Sci*：*Mater Med* 2007；18：909-16.

[81] J. Suwanprateeb, R. Sanngam, T. W. Suvannapruk, Panyathanmaporn. Mechanical and in vitro performance of apatite-wollastonite glass ceramic reinforced hydroxyapatite composite fabricated by 3D-printing. *J Mater Sci*：*Mater Med* 2009；20：1281-9.

[82] B. Nan, X. Yin, L. Zhang, L. Cheng, Three-dimensional printing of Ti3SiC2-based ceramics. *J Am Ceram Soc* 2011；94-4：969-72.

[83] A. Zocca et al. , SiOC ceramics with ordered porosity by 3D-printing of a preceramic polymer. *J Mater Res* 2013；28：2243-52.

[84] X. Li, L. Zhang, X. Yin, Microstructure and mechanical properties of three porous Si_3N_4 ceramics fabricated by different techniques. *Mat Sci Eng A-Struct* 2012；549：43-9.

[85] B. Leukers, H. Gulkan, SH. Irsen, S. Milz, C. Tille, H. Seitz, M. Schieker, Biocompatibility of ceramic scaffolds for bone replacement made by 3D printing. *Mater Wiss Werkstofftech* 2005；36：781-7.

[86] J. Suwanprateeb, R. Chumnanklang, Three-dimensional printing of porous polyethylene structure using water-based binders. *J Biomed Mater Res B* 2006；78B：138-45.

[87] A. Winkel et al. , Sintering of 3D-printed glass/HAp composites. *J Am Ceram Soc* 2012；95-11：3387-93.

[88] S. Bose, M. Roy, A. Bandyopadhyay, Recent advances in bone tissue engineering scaffolds. *Trends Biotechnol* 2012；30：546-54.

[89] S. Bose and G. Fielding, SiO_2 and ZnO dopants in 3D printed TCP scaffolds enhances osteogenesis and angiogenesis in vivo *Acta Biomater* 2013；9：9137-48.

[90] S. Tarafder, N. M. Davies, A. Bandyopadhyay, S. Bose, 3D printed tricalcium phosphate scaffolds：Effect of SrO and MgO doping on in vivo osteogenesis in rat distal femoral defect model. *Biomater Sci* 2013；1：1250-9.

[91] S. Tarafder, S. Bose, Polycaprolactone-coated 3D printed tricalcium phosphate scaffolds for bone tissue engineering：In vitro alendronate release behavior and local delivery effect on in vivo osteogenesis. *ACS Appl Mater Interfaces* 2014；6：9955-65.

[92] C. X. F. Lam, X. M. Mo, S. H. Teoh, D. W. Hutmacher, Scaffold development using 3D printing with a starch-based polymer. *Mater Sci Eng C* 2002；20：49-56.

[93] G. A. Fielding, A. Bandyopadhyay, S. Bose, Effects of silica and zinc oxide doping on mechanical and biological properties of 3D printed tricalcium phosphate tissue engineering scaffolds. *Dent Mater* 2012；28：113-22.

[94] U. Gbureck, E. Vorndran, F. A. Müller, J. E. Barralet, Low temperature direct 3D printed bioceramics and biocomposites as drug release matrices. *J Control Release* 2007；122：173-80.

[95] R. Gauvin et al. , Microfabrication of complex porous tissue engineering scaffolds using 3D projection stereolithography. *Biomater* 2012；33：3824-34.

[96] E. Vorndran et al. , Simultaneous immobilization of bioactives during 3D powder printing of bioceramic drug-release matrices. *Adv Funct Mater* 2012；20：1585-2159.

[97] Stratasys Inc. http：//www. stratasys. com.

[98] M. Agarwala, A. Bandyopadhyay, S. C. Danforth, V. R. Jamalabad, N. Langrana, W. R. Priedeman, A. Safari, R. van Weeren, Solid freeform fabrication methods, US Patent #5, 900, 207, 1999.

[99] M. Agarwala, A. Bandyopadhyay, S. C. Danforth, V. R. Jamalabad, N. Langrana, A. Safari, R. van Weeren, Solid freeform fabrication methods, US Patent #5, 738, 817, 1998.

[100] M. Agarwala, A. Bandyopadhyay, S. C. Danforth, V. F. Janas, R. K. Panda, A. Safari, Novel ceramic composites and methods for producing same, US Patent # 6, 004, 500, 1999.

[101] A. Bandyopadhyay, S. C. Danforth, T. McNulty, R. K. Panda, A. Safari, Radial ceramic piezoelectric composites, US Patent #6, 049, 160, 2000.

[102] A. Bandyopadhyay, S. C. Danforth, V. F. Janas, R. K. Panda, A. Safari, Oriented piezoelectric ceramics and ceramic polymer composites, US Patent #5, 796, 207, 1998.

[103] J. Ballato, A. Bandyopadhyay, S. C. Danforth, A. Safari, R. van Weeren, Process for forming of photonic band-gap structures, US Patent #5, 997, 795, 1999.

[104] E. A. Griffin, S. McMillin, Selective laser sintering and fused deposition modeling processes for functional ceramic parts, *Solid Freeform Fabrication Proceedings*, University of Texas, Austin, TX, 1995；25-30.

[105] S. J. Kalita, S. Bose, H. L. Hosick, A. Bandyopadhyay, Development of controlled porosity polymer-ceramic composite scaffolds via fused deposition modeling, *Mater Sci Eng C* 2003；23：611-20.

[106] J. A. Lewis, J. E. Smay, J. Stuecker, J. Cesarano, Direct ink writing of three-dimensional ceramic structures, *J Am Ceram Soc* 2006；89-12：3599-609.

[107] A. Safari, M. Allahverdi, E. K. Akdogan, Solid freeform fabrication of piezoelectric sensors and actuators, *J Mater Sci* 2006；41：177-98.

[108] S. Iyer et al. , Microstructural characterization and mechanical properties of Si_3N_4 formed by fused deposition of ceramics, *Int J Appl Ceram Technol* 2008；5-2：127-37.

[109] H. Y. Yang, X. P. Chi, S. Yang, J. R. G. Evans, Mechanical strength of extrusion freeformed calcium phosphate filaments, *J Mater Sci*：*Mater Med* 2010；21：1503-10.

[110] M. K. Agarwala, R. vanWeeren, R. Vaidyanathan, A. Bandyopadhyay, G. Carrasquillo, V.

Jamalabad, N. Langrana, et al. Structural ceramics by fused deposition of ceramics, *Proceedings of the Solid Freeform Fabrication Symposium*, Edited by H. L. Marcus, J. J. Beaman, J. W. Barlow, D. L. Bourell and R. H. Crawford, The University of Texas at Austin, Austin, TX, 1995: 1-8.

[111] L. Shor et al., Fabrication of three-dimensional polycaprolactone/hydroxyapatite tissue scaffolds and osteoblast-scaffold interactions in vitro. *Biomaterials* 2007; 28: 5291-7.

[112] S. Onagoruwa, S. Bose, A. Bandyopadhyay. Fused deposition of ceramics (FDC) and composites. *Proc. SFF*, Austin, TX, 2001; 224-31.

[113] A. Bellini, Fused deposition of ceramics: A comprehensive experimental, analytical and computational study of material behavior, fabrication process and equipment design, PhD Thesis, Drexel University, Philadelphia, PA, 2002.

[114] T. F. McNulty, D. J. Shanefield, S. C. Danforth, and A. Safari, Dispersion of lead zirconate titanate for fused deposition of ceramics. *J Am Ceram Soc* 1999; 82: 1757-60.

[115] A. Bandyopadhyay, R. K. Panda, V. F. Janas, M. K. Agarwala, S. C. Danforth and A. Safari, Processing of piezocomposites by fused deposition technique. *J Am Ceram Soc* 1997; 80: 1366-72.

[116] S. Turcu, B. Jadidian, S. C. Danforth, A. Safari, Piezoelectric properties of novel oriented ceramic-polymer composites with 2-2 and 3-3 connectivity. *J Electroc* 2002; 9, 165-71.

[117] R. K. Panda, Development of novel piezoelectric composites by solid freeform fabrication techniques, Ph. D. Thesis, Rutgers University, New Brunswick, NJ, 1998.

[118] S. Bose, S. Sugiura, A. Bandyopadhyay, Processing of controlled porosity ceramic structures via fused deposition process. *Scripta Mater* 1999; 41-9: 1009-14.

[119] J. Darsell, S. Bose, H. Hosick, A. Bandyopadhyay, From CT scans to ceramic bone grafts. *J Am Ceram Soc* 2003; 86-7: 1076-80.

[120] A. Bandyopadhyay, K. Das, J. Marusich, S. Onagoruwa, Application of fused deposition in controlled microstructure metal-ceramic composites, *Rapid Prototyp J* 2006; 12-3: 121-8.

[121] T. F. McNulty, F. Mohammadi, A. Bandyopadhyay, D. J. Shanefield, S. C. Danforth, A. Safari, Development of binder formulation for fused deposition of ceramics, *Rapid Prototyp J* 1998; 4-4: 144-50.

[122] S. Bose, J. Darsell, M. Kintner, H. Hosick, A. Bandyopadhyay, Pore size and pore volume effects on calcium phosphate based ceramics, *Mat Sci Eng C* 2003; 23: 479-86.

[123] J. T. Schantz et al., Osteogenic differentiation of mesenchymal progenitor cells in computer designed fibrin-polymer-ceramic scaffolds manufactured by fused deposition modeling. *J Mater Sci: Mater Med* 2005; 16: 807-19.

[124] M. E. Pilleux et al., 3-D photonic bandgap structures in the microwave regime by fused deposition of multimaterials. *Rapid Prototyp J* 2002; 8: 46-52.

[125] C. M. Gomes, A. P. N. Oliveira, D. Hotza, N. Travitzky, P. Greil, LZSA glass-ceramic laminates: Fabrication and mechanical properties. *J Mater Process Tech* 2008; 206: 194-201.

[126] K. Schindler, A. Roosen, Manufacture of 3D structures by cold low pressure lamination of ceramic green tapes, *J Eur Ceram Soc* 2009; 29: 899-904.

[127] I. Cho, K. Lee, W. Choi, Y. A. Song, Development of a new sheet deposition type rapid prototyping system. *Int J Mach Tools Manuf* 2000; 40: 1813-29.

[128] H. Windsheimer, N. Travitzky, A. Hofenauer, P. Greil, Laminated object manufacturing of preceramic-paper-derived Si-SiC composites. *Adv Mater* 2007; 19: 4515-19.

[129] C. M. Gomes, C. R. Rambo, A. P. Novaes de Oliveira, D. Hotza, D. Gouvea, Colloidal processing of glass-ceramics for laminated object manufacturing. *J Am Ceram Soc* 2009; 92-6: 1186-91.

[130] C. W. Macosko, *Rheology: Principles, Measurements and Applications*. New York: VCH Publishers, 1993.

[131] J. S. Reed, *Principles of Ceramics Processing*, 2nd edn., New York: Wiley Interscience Publications, 1988.

[132] R. E. Mistler, E. R. Twiname, *Tape Casting-Theory and Practice*. The American Ceramic Society, Westerville, OH, 2000.

[133] N. Travitzky, H. Windsheimer, T. Fey, P. Greil, Preceramic paper-derived ceramics, *J Am Ceram Soc* 2008; 91-11: 3477-92.

[134] L. Weisensel, N. Travitzky, H. Sieber, P. Greil, Laminated object manufacturing (LOM) of SiSiC composites. *Adv Eng Mater* 2004; 6-11: 899-903.

[135] S. Yi, F. Liu, J. Zhang, S. Xiong, Study of the key technologies of LOM for functional metal parts. *J Mater Process Technol* 2004; 150: 175-81.

[136] B. Mueller, D. Kochan, Laminated object manufacturing for rapid tooling and patternmaking in foundry industry. *Comput Ind* 1999; 39: 47-53.

[137] Y. Zhang, X. He, S. Du, J. Zhang, Al_2O_3 ceramics preparation by LOM (laminated object manufacturing). *Int J Adv Manuf Technol* 2001; 17: 531-4.

[138] V. K. Balla, S. Bose, A. Bandyopadhyay, Processing of bulk alumina ceramics using laser engineered net shaping. *Int J Appl Ceram Technol* 2008; 5-3: 234-42.

[139] B. Zheng, J. E. Smugereky, Y. Zhou, D. Baker, E. J. Lavernia, Microstructure and properties of laser-deposited Ti6Al4V metal matrix composites using Ni-coated powder, *Metall Mater Trans A* 2008; 39-5: 1196-205.

[140] M. Roy, V. K. Balla, A. Bandyopadhyay, S. Bose, Laser processing of bioactive tricalcium phosphate coating on titanium for load-bearing implants. *Acta Biomater* 2008; 4: 324-33.

[141] J. Mazumder, A. Schifferer, J. Choi, Direct materials deposition: designed macro and microstructure. *Mater Res Innovations* 1999; 3: 118-31.

[142] S. P. Harimkar, A. N. Samant, A. A. Khangar, B. D. Narendra, Prediction of solidification microstructures during laser dressing of alumina-based grinding wheel material. *J Phys D: Appl Phys* 2006; 39: 1642-9.
[143] M. Das, V. K. Balla, T. S. S. Kumar, I. Manna, Fabrication of biomedical implants using laser engineered net shaping (LENS^{TM}). *Trans Ind Ceram Soc* 2013; 72-3: 169-74.
[144] I. Gibson, D. W. Rosen, B. Stucker, *Additive Manufacturing Technologies Rapid Prototyping to Direct Digital Manufacturing*, New York: Springer-Verlag, 2009.
[145] S. Kou. *Welding Metallurgy*. New York: John Wiley & Sons, 1987, p. 46.
[146] S. A. Bernard, V. K. Balla, S. Bose, A. Bandyopadhyay, Direct laser processing of bulk lead zirconate titanate ceramics, *Mater Sci Eng B-Adv* 2010; 72: 85-8.
[147] W. Liu, J. N. DuPont, Fabrication of functionally graded TiC/Ti composites by laser engineered net shaping, *Scripta Mater* 2003; 48: 1337-42.
[148] M. Roy, V. K. Balla, A. Bandyopadhyay, S. Bose, Compositionally graded hydroxyapatite/tricalcium phosphate coating on Ti by laser and induction plasma, *Acta Biomater* 2011; 7: 866-73.
[149] B. Zheng, T. Topping, J. E. Smugeresky, Y. Zhou, A. Biswas, D. Baker, E. J. Lavernia, The influence of Ni-coated TiC on laser-deposited IN625 metal matrix composites, *Metall Mater Trans A* 2010; 41A: 568-73.
[150] P. P. Bandyopadhyay, V. K. Balla, S. Bose, A. Bandyopadhyay, Compositionally graded aluminum oxide coatings on stainless steel using laser processing. *J Am Ceram Soc* 2007; 90-7: 1989-91.
[151] W. Liu, J. N. DuPont, Fabrication of carbide-particle-reinforced titanium aluminide-matrix composites by laser-engineered net shaping. *Metall Mater Trans A* 2004; 35A: 1133-40.
[152] V. K. Balla, P. D. DeVasConCellos, W. Xue, S. Bose, A. Bandyopadhyay, Fabrication of compositionally and structurally graded Ti-TiO_2 structures using laser engineered net shaping (LENS). *Acta Biomater* 2009; 5: 1831-7.
[153] V. K. Balla, P. P. Bandyopadhyay, S. Bose, A. Bandyopadhyay, Compositionally graded yttriastabilized zirconia coating on stainless steel using laser engineered net shaping (LENS^{TM}). *Scripta Mater* 2007; 57: 861-4.
[154] J Cesarano Robocasting New way to fabricate ceramics, n. d. http://www.sandia.gov/media/robocast.htm (accessed August 31, 2014)
[155] J. Cesarano. Recent developments in robocasting of ceramics and multimaterial deposition. *Solid Free Fabr Proc*, Austin, TX, 1998: 697-703.
[156] J. N. Stuecker, J. Cesarano, D. A. Hirschfeld, Control of the viscous behavior of highly concentrated mullite suspensions for robocasting. *J Mater Process Technol* 2003; 142: 318-25.
[157] K. Cai et al., Geometrically complex silicon carbide structures fabricated by robocasting. *J*

Am Ceram Soc 2012；95：2660-6.

[158] P. Miranda, E. Saiz, K. Gryn, A. P. Tomsia, Sintering and robocasting of β-tricalcium phosphate scaffolds for orthopaedic applications. *Acta Biomater* 2006；2：457-66.

[159] J. Russias et al., Fabrication and in vitro characterization of three-dimensional organic/inorganic scaffolds by robocasting. *J Biomed Mater Res A* 2007；83A：434-45.

[160] P. Miranda, A. Pajares, E. Saiz, A. P. Tomsia, F. Guiberteau, Mechanical properties of calcium phosphate scaffolds fabricated by robocasting. *J Biomed Mater Res A* 2008；85A：218-27.

[161] P. Miranda, A. Pajares, E. Saiz, A. P. Tomsia, F. Guiberteau, Fracture modes under uniaxial compression in hydroxyapatite scaffolds fabricated by robocasting. *J Biomed Mater Res A* 2007；83A：646-55.

[162] B. Dorj, J.-H. Park, H.-W. Kim, Robocasting chitosan/nanobioactive glass dual-pore structured scaffolds for bone engineering. *Mater Lett* 2012；73：119-22.

[163] B. Dorj, J.-E. Won, J.-H. Kim, S.-J. Choi, U. S. Shin, H.-W. Kim, Robocasting nanocomposite scaffolds of poly (caprolactone)/hydroxyapatite incorporating modified carbon nanotubes for hard tissue reconstruction. *J Biomed Mater Res A* 2013；101A：1670-81.

[164] S. Eqtesadi, A. Motealleh, P. Miranda, A. Pajares, A. Lemos, J. M. F. Ferreira, Robocasting of 45S5 bioactive glass scaffolds for bone tissue engineering. *J Eur Ceram Soc* 2014；34：107-18.

[165] S. Tarafder, W. Dernell, A. Bandyopadhyay, S. Bose, SrO and MgO doped microwave sintered 3D printed tricalcium phosphate scaffolds：Mechanical properties and in vivo osteogenesis in a rabbit model. *J Biomed Mater Res B* 2015；103 (3)：679-90.

[166] A. Bandyopadhyay, S. Bose, S. Das, 3D printing of biomaterials. *MRS Bull* 2015；40 (02)：108-15.

第6章　3D打印中的设计问题

Gaurav Ameta

本章将讨论 3D 打印设计和建模中存在的问题。由于 3D 打印的特殊加工能力，它可以制造出采用传统方法无法实现的或是性价比太低的特定形状的产品。本章对目前传统的设计方法和 3D 打印中的设计进行了对比，并对 3D 打印中的数据表达方式和加工步骤进行了综述，总结了当前研究所面临的机遇和挑战，包括设计准则与规范的使用以及 3D 打印零件的质量检验。

6.1　引言

计算机辅助设计（CAD）系统是用于在产品制造前创建数字化实物模型的软件工具，这种数字化模型有助于规划产品的功能、材料、形状、质量、成本等。这样一个计划包括设计要求的研究与开发，以及进行概念设计、初始设计和细节设计。在今天的生产中，所有产品的第一步都是利用 CAD 系统进行建模，并确定适当的功能、性能以及装配。然后，根据这些数字化模型中确定的产品材料和形状制订产品的生产计划。

不同于传统的制造方法，3D 打印是一种通过材料逐层累加实现零部件制造的技术。3D 打印具有传统制造方法无法比拟的优势，包括批量生产、美学、零件合并、减重、功能定制等[1]。本章将讨论 3D 打印中的设计，然后给出开发 3D 打印辅助设计工具的技术和计算挑战。3D 打印的设计意味着在设计的早期，即初步设计阶段，就需要考虑 3D 打印的约束条件。如果正确实现 3D 打印的设计，将减少生产前所必需的迭代环节，从而节约时间和成本。6.2 节将给出 3D 打印设计与加工方面的一个综述，6.3 节将阐述研究中的机遇和挑战，6.4 节为结论部分。

6.2　3D 打印中的设计与加工概述

一般来说，3D 打印的零件是通过向 3D 打印设备中导入数字化模型而创建的。传统的设计到制造的流程与使用 3D 打印作为成型技术的流程对比如图 6-1所示。

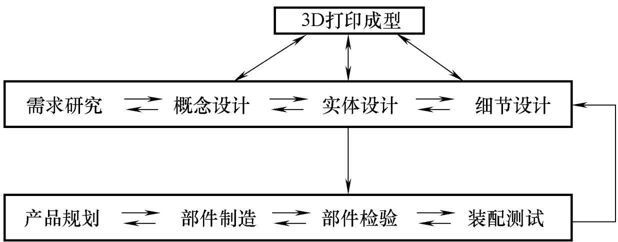


图 6-1　传统的设计到制造的流程与使用 3D 打印作为成型技术的流程对比

导入到 3D 打印设备中的数字化模型通常遵循一定的标准格式，然后 3D 打印设备对该模型做进一步的处理，从而得到每一层的信息，为后续的制造提供基础。在本节中，将对数字化模型的标准进行讨论，并给出几种类型的 3D 打印案例。最后，对 3D 打印中设计的概念进行探讨。

6.2.1　3D 打印的设计模型

3D 打印中数字化模型的常用标准格式为 STL 格式[2]，这种格式一般由待建零件的三角形网格组成。每个三角形都有一个单位法线和三个顶点，它们之间符合右手定则，即可通过右手定则判断出法线的方向。顶点的坐标以三维笛卡尔坐标表示。

STL 文件中三角形网格的划分精度和三角形的数量决定了待生产零件的精度。一般来说，精确描述自由曲面比平面需要更多的三角形网格。图 6-2 所示为接管在 STL 文件中用粗和细三角形网格表达的截面实例，粗网格（见图 6-2a）有 1658 个三角形单元，而细网格（见图 6-2b）则有 19320 个三角形单元。此外，STL 文件中的变量还包括每个三角形单元的颜色信息。

为了解决 STL 格式的这种局限性，美国材料与试验协会标准委员会提出了一种新的标准格式——AMF（增材制造文件）。AMF 是基于 XML（Extensive Markup Language，可扩展标示语言）的一种格式，并且已经成为 ASTM 2915 标准[3]中的一部分。XML 具有以下优点：易于被计算机识别，可扩展且不影响文件的反向兼容性。与 STL 格式相比，这种优点可使 AMF 格式能够包含如

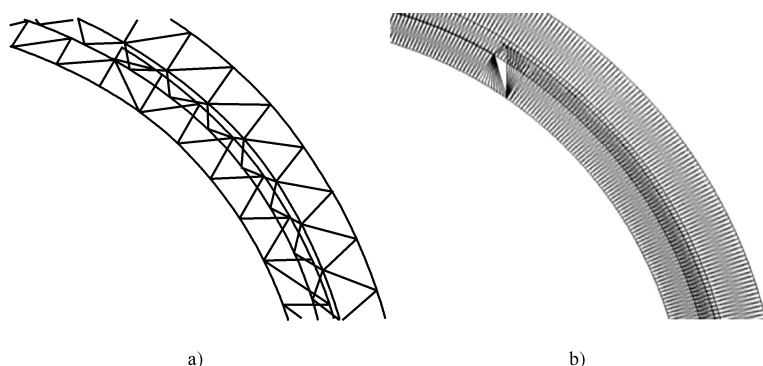


图 6-2　STL 文件中接管截面的粗网格和细网格划分结果

a）粗网格　b）细网格

下所述的关于实体模型更多的附加信息。

1）颜色规范：用于支持零件带颜色的 3D 打印技术。

2）纹理图：用于支持不同的表面形态，这可用于那些使用纹理和颜色的 3D 打印技术。

3）材料规范：用于实现零件的多种材料 3D 打印。

4）群集：可实现多组零件的同时制造，也可用于指定零件在制造过程中的定位。

5）附加元数据：元数据可包含设计者希望添加至文件的任意类型的信息。

6）方程：可添加任何代表表面形状的方程或控制 3D 打印产品的支撑结构的方程。

7）弯曲三角形网格：用最少的三角形网格精确定义表面。在 AMF 文件中，可以使用弯曲的贝塞尔曲线或是 b 样条三角形从数学上表示不同类型的自由表面。

尽管 AMF 保有对 STL 的反向兼容性，但 AMF 在行业中的实际应用是 AMF 格式成功的关键[4]。

3D 打印的另一种格式是由 3D Systems 公司于 1994 年开发的 SLC 格式[5]。SLC 格式由实体模型每一层的轮廓组成[6]，它最大的不足在于这种切片的信息对于所有类型的 3D 打印技术都是远远不够的。

6.2.2　3D 打印的过程

拿到 STL 文件后，创建给定零件的整体流程如图 6-3 所示。数字化模型以

STL 文件的形式被导入 3D 打印的本机应用程序中。通常，用户能够在本机应用程序中输入零件期望的转向和位置，这些信息跟特定的 3D 打印工艺中的加工件相关。为了建立数字化模型的切片，要求同时获得 STL 文件和用户的输入。这些切片将被用于 3D 打印过程中以生产零件。尽管存在从 CAD 模型中直接构建出切片信息的技术[7-10]，然而，这些技术的商用化程度较低。取决于特定的 3D 打印技术要求，可能需要对切片层进行进一步处理。一些 3D 打印技术要求采用支撑结构，其材料可与零件材料相同或相异。其他 3D 打印技术要求给出每层的路径文件，以便 3D 打印技术的访问。

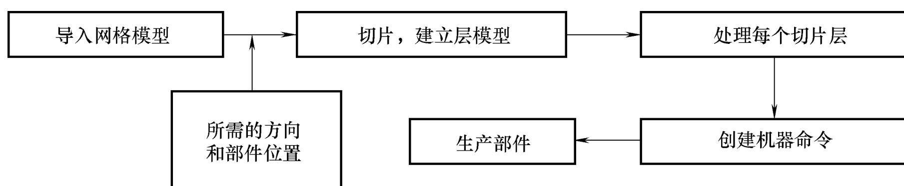


图 6-3　采用 3D 打印技术由模型到实体的流程

这些经过处理的切片层及所附带的信息将被用于创建机器命令，而后传送给 3D 打印设备以备零件的生产。在这个过程中，从 STL 文件切片和构建支撑结构可能会存在一些问题，在以下两点中将会对这些问题进行进一步讨论。

1. 切片和分层

数字化模型切片的 STL 文件主要用于创建层。切片的基本方法是利用基于数字化模型方向的两个平行平面，然后用这两个平行平面对 STL 文件中的模型进行截取，两个平行平面之间的距离就是零件 3D 打印中所需的层厚度。每个截平面与 STL 文件三角形单元的交集将会产生一组线和/或点，这些点和线将被用于生产切片的轮廓，该轮廓正是 3D 打印所要完成的切片层。在过去的二十余年中，研究人员提出了该领域大量的算法和问题[11-14]，如：①单层切片出现两个交叉的轮廓；②层里的薄特征；③截取方法导致的非实际物体。这三种情况如图 6-4 所示，图 6-4a 为一个犹他茶壶的 3D 模型[15]，图 6-4b～d 给出了其切片出现的不同问题。图 6-4b 所示为二维截面上的三个轮廓，其中两个轮廓的交集为一个点，由于点是无尺寸的实体，因此它不能通过 3D 打印技术实现。图 6-4d 所示为三个轮廓（位于二维截面上），其中的两个轮廓的交集为一条线，由于线只在一个维度上有尺寸，因而也无法实现 3D 打印。

此外，如果这些切片通过三角形网格划分，就会出现各种问题，如网格的不连续、开放轮廓等[16,17]。目前，这些问题是通过编写选择程序和软件进行

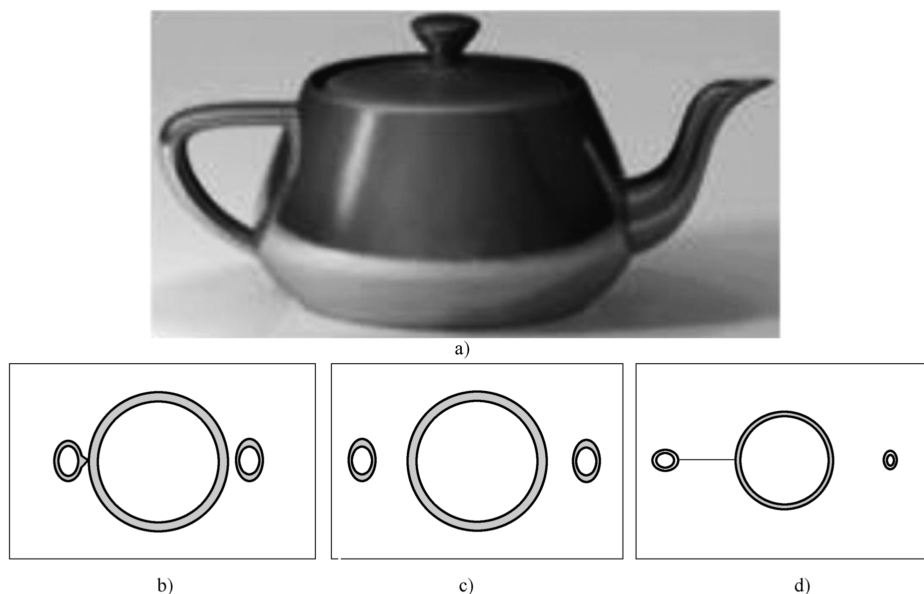


图 6-4 切片实例

a）犹他茶壶的 3D 模型（数据来源：“Utah Teapot.” http：//commons. wikimedia. org/wiki/File：Utah_ teapot_ simple_ 2. png，2014） b）两个相交轮廓 c）三个非相交轮廓 d）两个轮廓由非流形线连接

处理的。然而，这种选择程序的适用性有限[18]。

2. 支撑结构的制造

用前述的切片制造出一层实体后，下一个任务可能涉及基于特定 3D 打印技术，如熔融沉积成型的支撑结构的制作。为了生成支撑结构，需要事前计算材料性能（通常是强度和重量）和下一层的尺寸。如果在层中存在悬臂件，需要通过重量和强度来判断是否需要一个支撑结构[19,20]，如图 6-5 所示。

6.2.3 3D 打印设计

3D 打印可以制造出一些传统制造技术很难实现的表面和形貌，如格状结构、不同形状不同形式的内孔、需要一次成型的装配件和多孔零件[21]。从这方面来说，3D 打印是独一无二的。由于 3D 打印具备较多的附加能力，设计者需要合适的工具来利用这些能力进行设计优化。设计者常用的一个技术是拓扑优化[22,23]。拓扑优化通过多种数学原理从已知的载荷位置和零件或装配体的约束中确定材料和孔的位置。文献[24-26]给出了拓扑优化在 3D 打印中应用的几个案例。图 6-6 所示为 3D 打印中基于拓扑优化技术设计的托架。如果采用传统制造技术，拓扑优化零件的表面成型会费时费钱。



θ

图 6-5　如何创建支撑结构示意图

注：每个支撑结构需基于几何形状和设计，或基于后续层的悬垂部分的角度，而非悬垂部分的重量和支撑结构材料的强度。

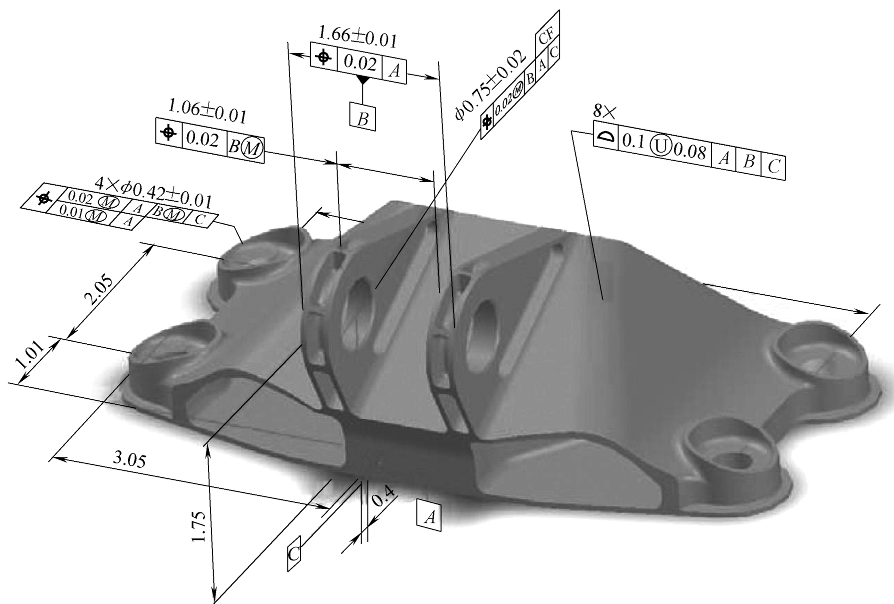


图 6-6　基于拓扑优化技术设计的托架

（设计灵感来自 Keulen，F. V.，Langelaar，M.，and Baars，G. E.，“Topology optimization and additive manufacturing，natural counterparts for precision systems—State-of-the-art and challenges，” 29*th American Society of Precision Engineering Annual Meeting*，2014，http：//www.aspe.net/publications/Short%20Abstracts%2014SP/3946.pdf）

6.3　机遇与挑战

本节将从以下两方面论述3D打印中的机遇与挑战：①3D打印的设计准则和设计工具；②3D打印的规范和检验。

6.3.1　设计准则和设计工具

目前的情况是，CAD设计人员根据拓扑优化的网格结果，基本是凭感觉创建实体形状，缺少能直接验证、分析，以及在3D打印中应用拓扑优化结果的工具，这在一定程度上限制了3D打印更快速的发展。创造用于3D打印设计的CAD工具需要对3D打印有关的变量有相当程度的认识，包括工艺和产品层面。Seepersad在文献［28］中列出了用来开发3D打印设计规则的主要指导原则，这些原则着重于设计阶段。在概念设计中，设计者要避免固定于当前的设计和避免把制造和装配规则用于当前的设计。在实施方案设计时，设计者需要一些工具，这些工具能对零件进行建模和拓扑优化，也能搭建材料分布模型，还可以模拟复杂的形状和结构。此外，这些工具需要包括与3D打印进程相关的约束以设计零件。

6.3.2　多孔零件及网格结构

许多研究人员指出3D打印技术可以制造轻而强的多孔结构、支架和网格部件。生物医用领域的多孔结构和支架采用3D打印已有十余年的时间了[29-31]。图6-7所示为具有网格结构的外壳[30]，主要用于医学领域。

最近，网格结构被提出，其主要考虑的是汽车和航空领域。文献［32］给出了一个优化的网格外壳，拟采用3D打印技术成型。目前，还没有用于优化网格结构的设计工具。

6.3.3　多材料零件

最近，采用3D打印制备多材料零件已经得到证明[33-35]，甚至市场上已经出现了商用塑料3D打印机[36]。这些类型的多材料零件可以在单体零件的不同位置使用不同的材料。这些零件不是合金，也不是焊接在一起，甚至也不能算是复合材料。

多材料零件可以使用3D打印成型。麻省理工学院的研究人员[37]展示了可用3D打印技术生产多材料零件，材料的变形路径和表面纹理都可以预测。在文献［37］中，作者描述了一种用于创建基本的多材料零件所用的简单而强

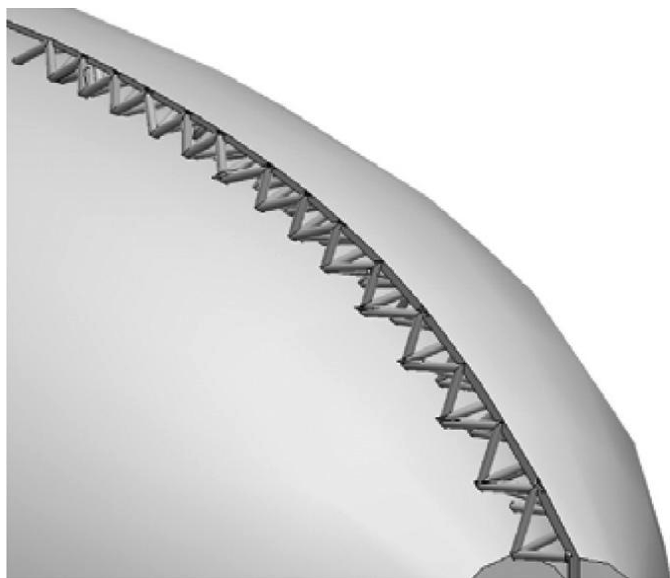


图 6-7　面向 3D 打印设计的具有网格结构的外壳

（数据来源：Nguyen，J. M.，“A heuristic optimization method for the design of meso-scale truss structure for complex-shaped parts，” M. S. Thesis，Georgia Institute of Technology，Atlanta，GA，2012. https：//smartech. gatech. edu/bitstream/handle/1853/44810/nguyen_ jason_ n_ 201208_ mast. pdf）

大的设计工具。目前还没有便捷性的工具用于设计在不同位置具有不同材料、不同网格/多孔结构的复杂零件。为促进 3D 打印技术的创新应用，开发出这样的设计工具就显得十分必要。

6.3.4　3D 打印的质量规范和检验

在传统的制造业中，每个零件的质量对于整个产品的正常工作都是非常重要的。由于 3D 打印具有制造复杂形状和内部结构的能力，因而需要对目前的质量规范和检验方法进行修正，以使它们能适用于 3D 打印技术。零件的质量包括多个方面，如材料、尺寸、形状及表面状态。这些内容首先是由设计者规定，之后需要制造过程中的保证，最后由质量工程师进行检验。材料质量可通过 ASTM 系列标准[38]进行检验，尺寸、形状[39-40]和表面质量[41]的确定和检验[42]可使用 ASME 和 ISO 标准。这些标准最初是为传统制造方法生产的零件而制定，由于 3D 打印可以生产传统方法无法实现的形状、材料及结构，因而需要制定新的质量规范和检验方法。此外，还需要建立 3D 打印过程中的质量保证技术，从而制造商可使零件时刻处于规定的质量范围内。

6.4 结语

3D 打印技术已出现了几十年，技术创新已使得 3D 打印技术能对金属材料进行加工，并已在一些中小型企业得到使用。由于 3D 打印技术具备不同的加工能力，因此它可生产出传统制造方法很难实现的形状和零件。所以，需要开发适用于 3D 打印技术的设计方法。特别地，还需要开发一些设计准则和工具用于以下情况：①采用拓扑优化直接进行零件设计；②零件的设计中使用网格和多孔结构；③在零件设计中使用多种材料和不同的材料分布。由于目前的产品质量规定方法和检验方法对于 3D 打印方法并不适用，因而亟待完善。

参考文献

[1] Quarshie, R., Machachlan, S., Reeves, P., Whittaker, D., and Blake, R., *Shaping Our National Competency in Additive Manufacturing*. The Additive Manufacturing Special Interest Group for the Technology Strategy Board, 2012. https://connect. innovateuk. org/documents/2998699/ 3675986/UK+Review+of+Additive+Manufacturing+-+AM+SIG+Report+-+September+2012 . pdf/a1e2e6cc-37b9-403c-bc2f-bf68d8a8e9bf.

[2] 3D *Systems*, *Stereolithography Interface Specification*, 3D Systems, Valencia, CA, 1988.

[3] ASTM ISO/ASTM52915-13, *Standard Specification for Additive Manufacturing File Format* (*AMF*) *Version* 1. 1, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2013, http://www. astm. org/.

[4] Climatro Limited Press Release, *ClimatronE to Support AMF Format for 3D Printing*, January 21, 2014. http://www. cimatron. com/Group/pressreleases. aspx? Folder ID=3099 & doc ID=23413 & Lang=en.

[5] 3D Systems, *SLC File Format Information*, p/n 50065-S03-00, 3D Systems, Valencia, CA, 1994.

[6] SLC-SLiCe Format, Web article, http://paulbourke. net/dataformats/slc/, accessed April 2014.

[7] Sun, S. H., Chiang, H. W., and Lee, M. I., "Adaptive direct slicing of a commercial CAD model for use in rapid prototyping," *International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, Vol. 34, 2007, pp. 689-701.

[8] Cao, W. and Miyamoto, Y. "Direct slicing from autoCAD solid models for rapid prototyping," *International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, Vol. 21, 2003, pp. 739-742.

[9] Jamieson, R. and Hacker, H., "Direct slicing of CAD models for rapid prototyping,"

Rapid Prototyping Journal, Vol. 1 (2), 1995, pp. 4-12.

[10] Starly, B., Lau, A., Sun, W., Lau, W., and Bradbury, T., "Direct slicing of STEP based NURBS models for layered manufacturing," *Computer-Aided Design*, Vol. 37, 2005, pp. 387-397.

[11] Pandey, P. M., Reddy, N. V., and Dhande, S. G., "Slicing procedures in layered manufacturing: A review," *Rapid Prototyping Journal*, Vol. 9 (5), 2003, pp. 274-288.

[12] Fadel, G. M. and Kirschman, C., "Accuracy issues in CAD to RP translations," *Rapid Prototyping Journal*, Vol. 2 (2), 1996, pp. 4-17.

[13] Wang, P., Xiang, C., and Li, Z. H., "Optimization and application of STL model slicing algorithm in rapid prototyping," *Advanced Materials Research*, Vol. 605, 2013, pp. 669-672.

[14] Gupta, V., Bajpai, V. K., and Tandon, P., "Slice generation and data retrieval algorithm for rapid manufacturing of heterogeneous objects," *Computer-Aided Design and Applications*, Vol. 11 (3), 2014, pp. 255-262.

[15] Dhatfield., "Utah Teapot," http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Utah_teapot_simple_2.png, accessed April 2014.

[16] Szilvsi-Nagy, M., "Analysis of STL files," *Mathematical and Computer Modeling*, Vol. 38 (7-9), 2003, pp. 945-960.

[17] Yau, H. -T., Kuo, C. -C., and Yeh, C. -H., "Extension of surface reconstruction algorithm to the global stitching and repairing of STL models," *Computer-Aided Design*, Vol. 35 (5), 2003, pp. 477-486.

[18] Huang, Pu, Wang, C. C. L., and Chen, Y., *Algorithms for Layered Manufacturing in Image Space*. ASME Press, 2014.

[19] Huang, X., Ye, C., Wu, S., Guo, K., and Mo, J., "Sloping wall structure support generation for fused deposition modeling," *International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, Vol. 42 (11-12), 2009, pp. 1074-1081.

[20] Kirschman, C. F., Jara-Almonte, C. C., Bagchi, A., Dooley, R. L., and Ogale, A. A., "Computer aided design of support structures for stereolithographic components," *Proceedings of the ASME Computers in Engineering Conference*, Santa Clara, CA, pp. 443-448, 1991.

[21] "Additive manufacturing: opportunities and constraints: A summary of a roundtable forum held on May 23, 2013 hosted by the Royal Academy of Engineering," http://www.raeng.org.uk/publications/reports/additive-manufacturing.

[22] Bendsoe, M. P. and Sigmund, O., *Topology Optimization: Theory, Methods, and Applications*, Springer, Berlin, Germany, 2011, 370pp.

[23] Brackett, D., Ashcroft, I., and Hague, R., "Topology optimization for additive manu-

facturing," *Proceedings of the Solid Freeform Fabrication Symposium*, Austin, TX, 2011, pp. 348-362.

[24] Keulen, F. V., Langelaar, M., and Baars, G. E., "Topology optimization and additive manufacturing, natural counterparts for precision systems—State-of-the-art and challenges," *29th American Society of Precision Engineering Annual Meeting*, 2014, http://www.aspe.net/publications/Short%20Abstracts%2014SP/3946.pdf.

[25] Meisel, N. A., Gaynor, A., Williams, C. B., and Guest, J. K., "Multiple-material topology optimization of compliant mechanisms created via polyjet 3d printing," *24th International Solid Freeform Fabrication Symposium*, 2013, http://utwired.engr.utexas.edu/lff/symposium/proceedingsArchive/pubs/Manuscripts/2013/2013-78-Meisel.pdf.

[26] Vayre, B., Vignat, F., and Villeneuve, F., "Designing for additive manufacturing," *Procedia CIRP*, Vol. 3, 2012, pp. 632-637.

[27] http://grabcad.com/library/topology-optimized-bracket-v5-official-1, accessed June 26, 2015.

[28] Seepersad, C. C., "Design for additive manufacturing: Opportunities, barriers and democratization," National Academy of Engineering, Irvine, CA, April 26-28, 2013. http://www.naefrontiers.org/File.aspx? id=39135, accessed June 2014.

[29] Bose, S., Roy, M., and Bandyopadhyay, A., "Recent advances in bone tissue engineering scaffolds," *Trends in Biotechnology*, Vol. 30 (10), 2012, pp. 546-554.

[30] Bose, S., Suguira, S., and Bandyopadhyay, A., "Processing of controlled porosity ceramic structures via fused deposition," *Scripta Materialia*, Vol. 41 (9), 1999, pp. 1009-1014.

[31] Hutmacher, D. W., "Scaffold design and fabrication technologies for engineering tissues—State of the art and future perspectives," *Journal of Biomaterials Science, Polymer Edition*, Vol. 12 (1), 2001, pp. 107-124.

[32] Nguyen, J. M., "A heuristic optimization method for the design of meso-scale truss structure for complex-shaped parts," M. S. Thesis, Georgia Institute of Technology, Atlanta, GA, 2012. https://smartech.gatech.edu/bitstream/handle/1853/44810/nguyen_jason_n_201208_mast.pdf.

[33] Hofmann, D. C., Roberts, S., Otis, R., Kolodziejska, J., Dillon, R. P., Suh, J., Shapiro, A. A., Liu, Z., and Borgonia, J., "Developing gradient metal alloys through radial deposition additive manufacturing," Scientific Reports, 2014/06/19/online, Vol. 4, Macmillan Publishers. http://www.nature.com/srep/2014/140619/srep05357/abs/srep05357.html.

[34] Ott, M. and Zaeh, M. F., "Multi-material processing in additive manufacturing," *21st International Solid Freeform Fabrication Symposium*, 2010, http://utwired.engr.utexas.edu/lff/symposium/proceedingsArchive/pubs/Manuscripts/2010/2010-18-Ott.pdf.

[35] SpaceX,"Dragon version 2：Spacex's next generation manned spacecraft," 2014, *SpaceX News Article*, http：//www. spacex. com/news/2014/05/30/dragon-v2-spacexs-next -generation -manned-spacecraft.

[36] Stratasys, "Object Connex 500 3D printer," http：//www. stratasys. com/3d-printers/design-series /precision/objet-connex500.

[37] Chen,D., Levin, D. I. W., Didyk, P., Sitthi-Amorn, P., and Matusik, W., "Spec2Fab：A reducer-tuner model for translating specifications to 3D prints," *ACM Transactions on Graphics*, Vol. 32 (4), 2013, pp. 135：1-135：10.

[38] American Society of Testing and Materials, www. astm. org/Standards.

[39] ASME.*Dimensioning and Tolerancing*, ASME Y14. 5-2009 standard, ASME, New York, 2009.

[40] ISO 1101：2012, "Geometrical product specifications (GPS)—Geometrical tolerancing—Tolerances of form, orientation, location and run-out," International Organization for Standardization, Geneva, Switzerland, 2012.

[41] ASME.*Surface Texture* (*Surface Roughness*, *Waviness*, *and Lay*), ASME B46. 9-2009 standard, ASME, New York, 2009.

[42] ASME. *Measurement Uncertainty Standards and Guidelines*. ASME B89. 7, ASME, New York. http：//files. asme. org/Catalog/Codes/PrintBook/25586. pdf.

第7章 生物打印：3D打印在医学上的应用

Forough Hafezi、Can Kucukgul、S. Burce Ozler 和 Bahattin Koc

组织或器官工程的主要目的是使用细胞、生物材料以及生物活性分子修复受损或不健全的组织或器官。最近，许多组织工程方法是基于发展高孔隙度的组织支架，以及向这些带有或不带有生物活性分子的支架中植入种子细胞来修复受损组织或器官。多种 3D 打印方法已经成功地应用于发展可控微体系结构和几何结构的支架。然而，基于支架的方法仍然面临一些挑战，例如，很难在支架中植入种子细胞、血管化和血管的形成困难、细胞在支架材料上的粘附微弱。本章将着重讨论生物打印——一种应用在组织/器官工程上的特殊 3D 打印技术。生物打印或生物制造利用活细胞、生物分子和生物材料来创建复杂的活性或非活性的生物制品。本章将对各种生物打印技术进行讨论和对比。

7.1 引言

在过去的几十年，组织工程学已成长为一个新的单一或多学科的科学领域，通过结合功能细胞和/或使用工程生物材料生产的生物可降解支架来恢复受损或病变组织（Langer 和 Vacanti，1993）。传统组织工程方法的基本概念是把活细胞和/或生物活性分子植入一个支架来修复受损组织，使其再生（Bonassar 和 Vacanti，1998）。一个高孔隙度支架使得传质和细胞结合成为可能。传统上，微粒浸出、溶液铸膜法、气体发泡、相分离、冷冻干燥法和熔融成型工艺已被用于支架的制造（Leong 等，2003；Pham 等，2006；Hafezi 等，2012）。然而，这些方法普遍缺乏或根本无法控制孔隙大小、几何结构和互连。最近，各种 3D 打印方法已经被用于制造可控微体系结构和几何结构的支架（Yeong 等，2004；Lee 等，2008；Peltola 等，2008；Khoda 等，2011、2013a、2013b；Ozbolat 和 Koc，2011）。不管取得了多少成功，基于支架的方

法仍然面临许多挑战。首先，由于细胞在支架上的弱粘附，支架中的细胞生长和增殖都需要很长的时间。其次，器官和组织通常包含不同细胞类型的复杂结构。将细胞放置于支架中本质上是随机过程。将不同类型的细胞植入支架中，并提供必要的细胞间相互作用以形成所需的组织是非常具有挑战性的。此外，大多数基于支架的方法缺乏内置的血管化。对于一个成功的组织或器官工程学来说，因为要为细胞提供营养和氧气，所以血管化和新血管的形成是必不可少的。因此，对于一个成功的组织或器官工程学来说，活细胞单体或与生物分子和生物材料需要在三维空间内被组装在一起。

本章将着重于生物打印——一种应用在组织或器官工程上的特殊 3D 打印技术。生物打印或生物制造的定义是利用活细胞、生物分子和生物材料来制造复杂的活性或非活性的生物制品。（Derby，2008；Mironov 等，2009）生物打印结合了 3D 打印、材料以及生物三个领域的科学与技术，如图 7-1 所示。

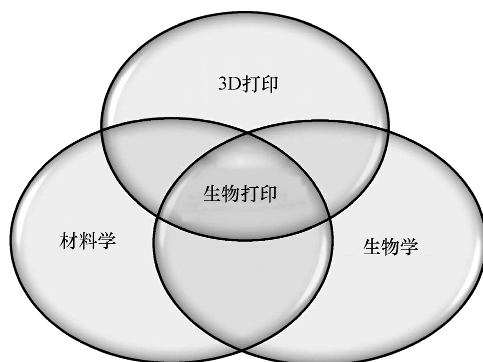


图 7-1　促使生物打印出现的几个主要学科：3D 打印、材料学和生物学

尽管有各种各样的 3D 打印技术，但只有部分适用于生物打印。类似于其他 3D 打印方法，3D 生物结构通过生物打印方法逐层建立。大多数生物打印方法使用喷墨打印（Nakamura 等，2005；Xu 等，2005；Calvert，2007）、立体光刻/双光子聚合（two Photon Polymerization，2PP）（Cooke 等，2003；Arcaute 等，2006；Schade 等，2010）、直接激光打印（Barron 等，2004a、b；Yuan 等，2008；Guillotin 等，2010）、挤制/沉积（Smith 等，2007；Skardal 等，2010）、直接细胞打印，以及自行组装技术（Mironov 等，2003、2008；Norotte 等，2009）。图 7-2 所示为各种生物打印方法的示意图。这些方法的细节将在下文中进行讨论。

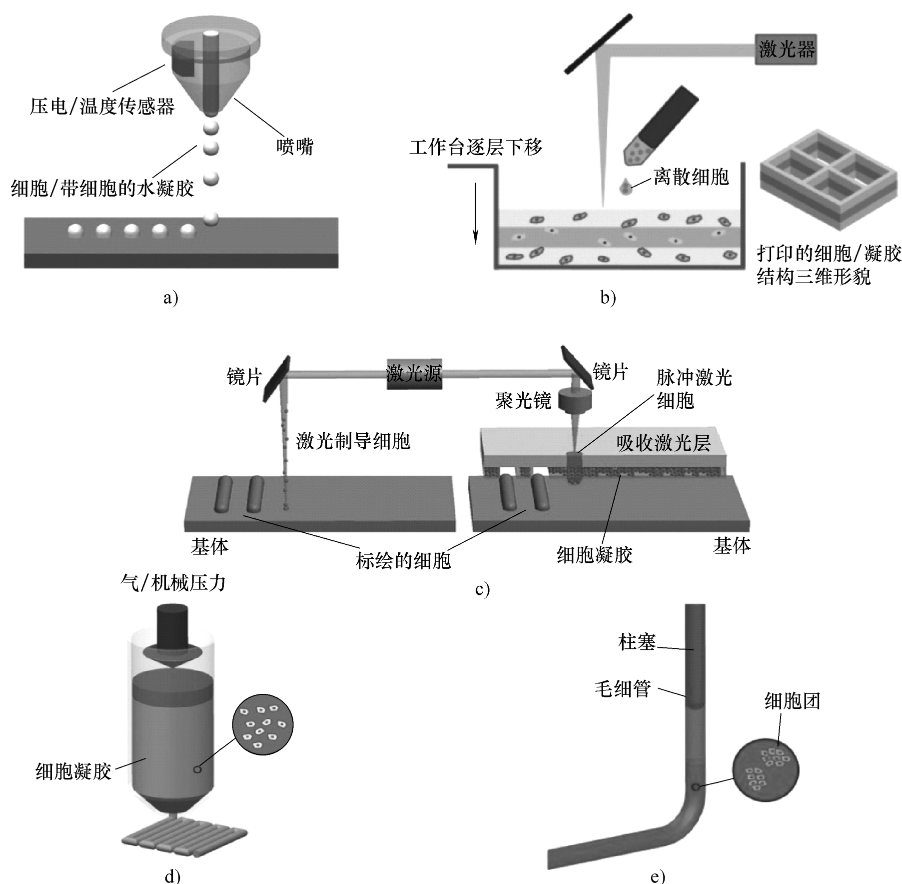


图 7-2 各种生物打印方法

a）压电/温度喷墨生物打印 b）基于立体光刻技术的生物打印 c）激光生物打印装置（左：激光制导的直接细胞打印，右：激光诱导间接细胞打印） d）基于挤出、沉积的生物打印 e）细胞团直接沉积

7.2 生物打印方法

7.2.1 喷墨打印

由于其独特的特点——高通量效率、成本效益、完全自动化，喷墨生物打印可能是一个最常用的生物制造方法 Boland 等，2006。传统上，喷墨打印通

过应用皮升墨滴将数字图像数据复制在衬底上。这项技术可以分为：①连续喷墨（Continuous Ink-Jet，CIJ），管道内由流动不稳定而产生的小墨滴形成的稳定墨汁流在静电场的作用下通过喷头喷到基体上，未受静电场作用的墨汁被回收重新使用；②按需喷墨（Drop-On-Demand，DOD），墨滴只在需要的时候产生。由于连续喷墨需要导电墨汁配方，墨汁回收有污染风险，因此使得这项技术对细胞打印无用。所以到目前为止，只有图 7-2a 所示的按需喷墨打印技术可用在细胞打印上。

Boland 和他的同事们（2003）使用热敏的凝胶使 3D 细胞组件与牛主动脉的内皮细胞层层连接。他们观察到在连续的组织工程构造细胞培养时，在水凝胶中细胞相互融合。Cooper 和他的同事证明了通过应用喷墨生物打印技术来空间控制体外骨形成细胞分化和体内骨形成是可行的。他们的研究表明，通过使用喷墨生物打印技术可以创建 3D 持久生物骨形态发生蛋白-2（BMP-2），以及在多微孔的支架中修复失去活性的细胞。半圆形的 BMP-2 图样被印在人类同种异体移植物支架结构上。他们认为，体内骨形成的模式类似于体外成骨细胞的分化反应（Cooper 等，2010）。喷墨打印机也可以用来输送药物或其他活性生物分子和细胞。然而，过程中与施加电压相关的剪切应力可能会降解酶活性（Cook 等，2010）。Ola Hermanson 和他的同事们使用了一种喷墨打印机打印聚丙烯酰胺基水凝胶生物活性大分子，随后将其种植在初级胚胎神经干细胞上。他们观察到喷墨打印可以成功地结合基因传递，实现干细胞分化的有效控制（Ilkhanizadeh 等，2007）。尽管喷墨生物打印是最常用的打印活细胞和生物材料的方法之一，但是该技术仍然面临着许多挑战。考虑到喷墨打印机需要细胞悬浮在液体中，因此细胞聚集和沉积是系统的固有缺点（Parsa 等，2010）。由于打印时的高剪切应力，细胞生存能力和生物分子活性的降低也是喷墨生物打印技术的缺点。

7.2.2 立体光刻和双光子聚合

立体光刻或光固化是另一种适用于生物打印的 3D 打印技术（Melchels 等，2010）。大多数的基于光固化的生物打印设备与最先开发的相类似（Cook 等，2003；Dhariwala 等，2004）。电脑控制的激光束刻画出一个图样，细胞负载结构被建立在自下而上的支撑平台上，这个平台在树脂表面的下方，如图 7-2b 所示。

Arcaute 和她的研究小组（2006）说明了可以通过改变激光能量、作为连接材料的聚二甲基丙烯酸盐的浓度以及光引发剂的类型和浓度来改变固化深度的精度。随后，这个研究小组通过立体光刻技术制造了一个具有生物活性的支

架。人类皮肤成纤维细胞被种植于制造出的支架顶端。他们使用荧光显微镜检查技术，以便发现特定区域中具有生物活性的细胞的位置（Arcaute 等，2010）。

双光子聚合是另一种新兴的光刻技术。在这个过程中，应用光引发聚合化学反应来使光敏材料聚合。双光子聚合通过近红外 800nm 飞秒激光脉冲激发聚合作用（Liska 等，2007）。

最近，Ovsianikov 和他的团队（2011a、b）通过双光子聚合制造出了 3D 聚乙二醇支架。制造出的支架是可再生的，它适合研究三维结构中的细胞活动进程，以及更好地理解体外器官是怎么形成的。他们的工作结果表明，双光子聚合可用于聚合聚乙二醇基材料形成 3D 结构，这些结构模仿原生细胞环境的物理和生物特性（Ovsianikov 等，2011b）。研究人员还通过使用双光子聚合技术制造甲基丙烯酰胺改性明胶支架用于组织工程应用领域。结果表明，制造出的支架适用于支持猪间充质干细胞粘附和随后的增殖（Ovsianikov 等，2011a）。

7.2.3　直接激光打印

借助激光的模式化细胞成为首批 2D 细胞模式化的方法之一。各种利用激光的方法已经被用于细胞移动（见图 7-2c）。在细胞应用上最常用的基于激光的直写技术有激光诱导顺向迁移（Laser-Induced Forward Transfer，LIFT）法、吸收膜辅助 LIFT（Absorbing Film-Assisted LIFT，AFALIFT）法、激光制导直写（Laser-Guided Direct Writing，LGDW）法、矩阵脉冲激光蒸发直写（Matrix-Assisted Pulsed Laser Evaporation Direct Writing，MAPLEDW）法和生物激光加工（Biological Laser Processing，BioLP）。LIFT、AFALIFT、BioLP 和 MAPLEDW 在细胞直写方法上有明显的相似性。这些直写技术使用了一面涂有细胞的激光透明打印带，这些细胞要么通过初始细胞依附在生物聚合物上，要么均匀地悬浮在一层薄薄的液体（通常是细胞培养基与甘油混合）或水凝胶里。接收基板上涂上一种生物聚合物或细胞培养基来维持细胞粘附和持续增长。基板被安装在机动台上，与涂有细胞的带面对面放置。脉冲激光光束通过带传播，用于推动细胞从带移向接收板。细胞支持层的快速挥发产生的力使得细胞能穿过带和接收板之间的小间距（700~2000μm）。

Ovsianikov 和他的团队（2010）应用 LIFT 技术实现了细胞打印的目的。他们认为，为了控制支架内细胞的迁移和细胞间的相互作用，找到能按预先设计来生产 3D 结构的新技术是必要的。因此，他们首先使用双光子聚合技术生产支架，然后细胞借助于 LIFT 技术植入支架内。这表明，用这一技术打印多

种细胞类型进入到3D支架内变得可能。结合LIFT和双光子聚合技术提供了一个在微尺度上制造3D多细胞组织构件和人造细胞外基质的工程方法。Guillemot和同事们（2011）应用AFALIFT技术进行细胞打印。他们证明，由于从长远来看生物学存在潜在危害，而应用AFALIFT技术可以避免打印金属层产生的碎片。

活细胞LGDW技术于1999年发展起来（Odde，1999；Oddle等，2000）。借用激光，流体介质中的自然对流引起的细胞漂移将细胞直接沉积到一个未经处理的玻璃表面上。激光连续捕获到漂移到光路上的细胞，把细胞拉到能量强度最大的激光中心，并使它们随着流体沿着光轴移动到目标表面。当所需数量的细胞（一个细胞或多个细胞）被放置在一个大小为10μm的地方后，聚焦透镜把焦点转移到一个新的位置。直接打印指的是过程中未使用遮光罩或类似的薄膜。2005年，Nahmias和他的团队演示了LGDW技术能在微米分辨率上将多种细胞类型成型在包括生物凝胶的任意表面上。他们应用LGDW将人类脐静脉内皮细胞（Human Umbilical Vein Endothelial Cells，HUVEC）以微米级的精度种植在二维和三维体上。通过将HUVEC成型在人工基底膜上，他们可以直接自组装成所需模式的血管结构。最后，通过共同培养肝细胞和血管结构就产生了与肝血窦相似的聚合管状结构（Nahmias等，2005）。Jason A. Barron和他的同事们（2004a、b）应用另一个激光打印技术——MAPLEDW，可以快速准确地沉积乳类细胞。最近，Bruce和他的同事们也用类似的方法——基于激光制导技术的细胞沉积显微镜通过它可以将单个细胞微成型到具有高空间分辨率的基体的特定点。他们的沉积显微镜可将不同的细胞类型成型到标准研究设备上，并提供长期的细胞培养。类似于其他基于激光的打印方法，Wu和他的同事应用生物激光打印，来制造HUVEC分支/茎的结构和人类脐静脉平滑肌细胞。他们模仿自然组织的血管网络，但也允许细胞离开阀杆和分支来开发新的和更好的结构（Wu等，2010）。Guillotin和他的研究小组（2011）也用海藻酸油墨打印人类内皮细胞以及使用BioLP沉积纳米颗粒的羟磷灰石。Pirlo等人（2006）设计了一个激光细胞沉积系统，通过它可以在多样的体外环境下应用激光把单个细胞定位在特定点。最后，他们的激光细胞沉积系统可以实现在特定的时间将单个细胞放置在细胞培养液中，从而系统地研究细胞-细胞以及细胞-细胞外基质（Extracellular Matrix，ECM）的交互作用（Pirlo等，2006）。

激光细胞打印的方法非常灵活，可以准确地成型细胞。然而，这些方法大多局限于2D模式，很难制造三维结构。激光细胞打印的另一个缺点是细胞损伤，损伤来自于细胞液滴的形成和着陆过程中产生的机械应力。激光打印引起的热应力和紫外线辐射也会影响细胞的生存能力。

7.2.4　挤出打印

1. 细胞负载打印

挤压生物打印技术的主要原理是强迫连续纤维的材料以被控的方式通过喷嘴构建一个三维结构（见图 7-2d）。为了挤压打印细胞，材料通常包括一个非常黏的充满细胞的水凝胶（Fedorovich 等，2007），它有能力在没有应用高温的情况下从喷嘴流出。当材料通过热的、物理的或化学的方法沉积和变成固体后，它可提供足够的力学完整性来制造 3D 结构。这里的生物设计通常是简单的，包括一个三轴机器人来控制由压缩空气系统或体积位移笔或喷嘴直径为 150～500μm 的注射器引起的运动。弗莱堡研究中心的 Landers 和 Mülhaupt（2000）开发了一种叫作 bioplotting 的挤压式生物打印方法。bioplotting 是生物制造基于连续送丝的挤压技术。3D 制作以叠层方式通过计算机控制沉积材料的表面。喷胶头在三维空间中移动，而制造平台是固定的。它既可以间歇性地喷微点，也可以连续喷团。Landers 和他的同事们开发出了能够打印封装了细胞的印刷水凝胶支架的生物打印机。Fedorovich 和他的研究小组（2008）也用类似的生物打印机来打印骨组织。他们首次展示了对植入体内部的打印移植体内部的骨和内皮的祖细胞进行的维护（Fedorovich 等，2011）。这种生物打印工艺由 Envisiontech（envisiontech. com）公司进行了商业化。

Smith 和他的同事们还使用了一台由 nScrypt 公司开发的基于挤压的商用打印机。他们用此打印机将封装在 Pluronic-F127 中的人类成纤维细胞或 I 型胶原蛋白中的牛主动脉内皮细胞的冷溶液（2℃～10℃）沉积到了加热过的基板上，生物聚合物的热胶化促成了打印结构的凝固。低温的应用导致细胞存活率低（Smith 等，2004）。重要的是，Smith 的工作表明，CAD/CAM 技术可以用来沉积类似血管结构的、充满细胞的结构。

Butcher 和他的同事应用 3D 生物打印制作出了活海藻酸钠/明胶水凝胶阀管道，其具有解剖学上正确的体系结构和直接的双重细胞类型。研究人员使用一种改进的 fab@home 打印机打印封装有细胞的水凝胶。生物打印后，置于培养环境下的封装在海藻酸钠/明胶水凝胶盘中的主动脉根窦平滑肌细胞和主动脉瓣小叶间质细胞（VIC）经过 7 天之后仍然存活（Duan 等，2013）（见图 7-3）。

挤压式生物打印机也被用于打印充满干细胞的水凝胶。Xu 等人（2009）表明，打印在明胶/海藻酸钠/纤维蛋白原凝胶的脂肪干细胞（Adipose-Derived Stem Cells，ASCs）能在打印的通道壁上分化成内皮细胞。他们使用带两个喷嘴的、由叫细胞装配器的电脑控制的生物打印机打印带有方形网格和有序通道的 3D 结构。同一组也用脂肪基质细胞结合明胶/海藻酸钠/纤维蛋白原水凝胶

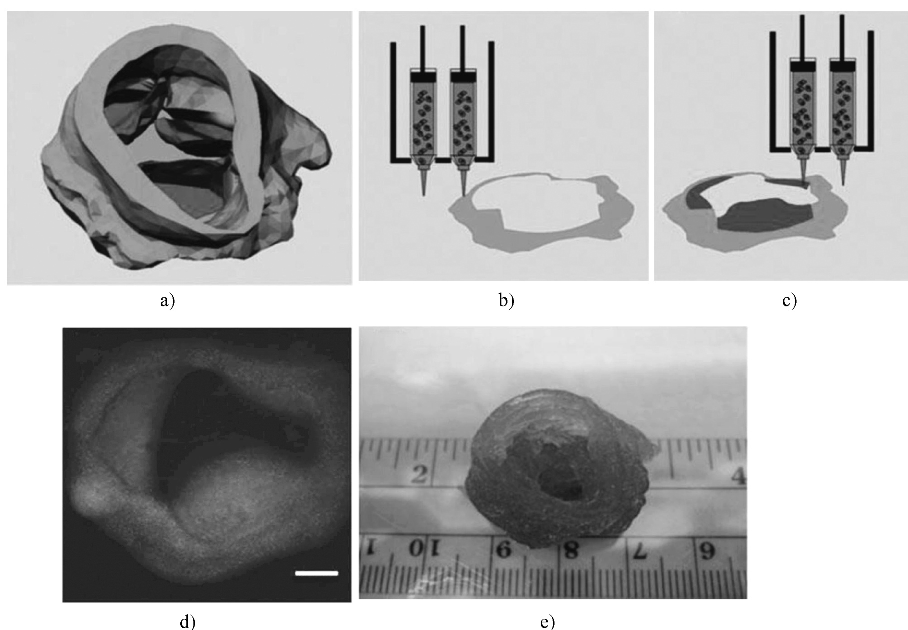


图 7-3　主动脉瓣导管的生物打印

a）显微 CT 图像重建主动脉瓣模型　b、c）具有两种细胞类型和两个注射器的生物打印示意图

d）先印两层主动脉瓣管道荧光图像　e）生物打印的主动脉瓣导管

（转载许可：Duan，B. et al.，J. *Biomed. Mater. Res.* A，101，1255-1264，2013）

形成了血管状的网络结构，肝细胞结合明胶/海藻酸钠/壳聚糖被放在它的周围，用来制造像肝脏一样的复杂的 3D 结构（Shengjie 等，2009）（见图 7-4）。

Khademhosseini 教授和他的团队用细胞负载印刷技术通过带有细胞的水凝胶制造出了微流体通道（Ling 等，2007）。他们指出，将哺乳动物细胞封装在微流控通道，可能对从组织工程到细胞诊断化验的应用都是有帮助的。他们提出了一种用细胞负载琼脂糖水凝胶制作微流体通道的技术。不同维度的通道被制造出来。虽然高度多孔，但琼脂糖是一个合适的微流体通道材料。嵌入微流体模具中的细胞分布良好，泵入通道的介质允许了营养物质和废物的交换。虽然大多数细胞在设备制造初期保持活性，但三天后只剩下那些微流体通道附近的细胞存活了下来，这就展示了通过灌注的微流体通道网络提供营养和氧气来维持大的水凝胶中的细胞生存能力的重要性。

挤压打印细胞负载水凝胶存有一些挑战。首先，用于细胞封装的水凝胶材料可能会限制细胞间的相互作用和细胞外基质的形成。由于水凝胶的弱力学性能，因此打印出来的结构缺乏完整性。这可能会限制打印构件的尺寸，使得对

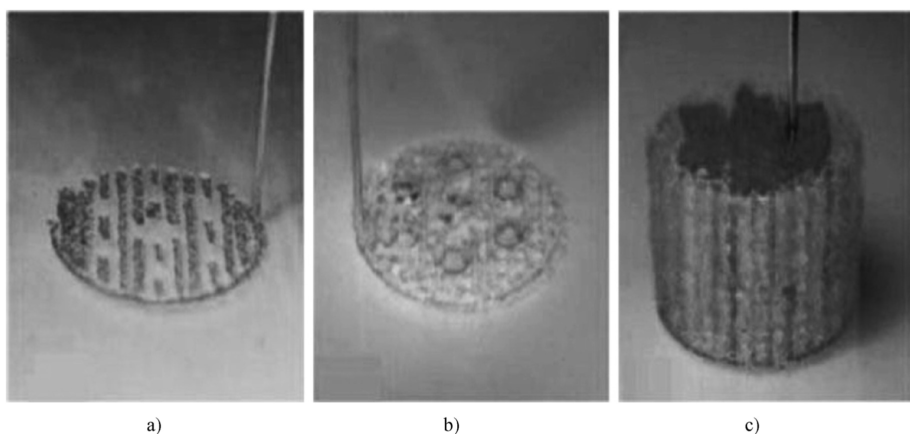


图 7-4　挤压式生物打印

a）在明胶/海藻酸钠/胶原蛋白中的肝细胞连续沉积　b）在明胶/海藻酸钠/纤维蛋白原中的 ASCs　c）产生肝脏三维构造

（改编自：Shengjie，L. et al.，*J. Bioact. Compat. Polym.*，24，249-265，2009）

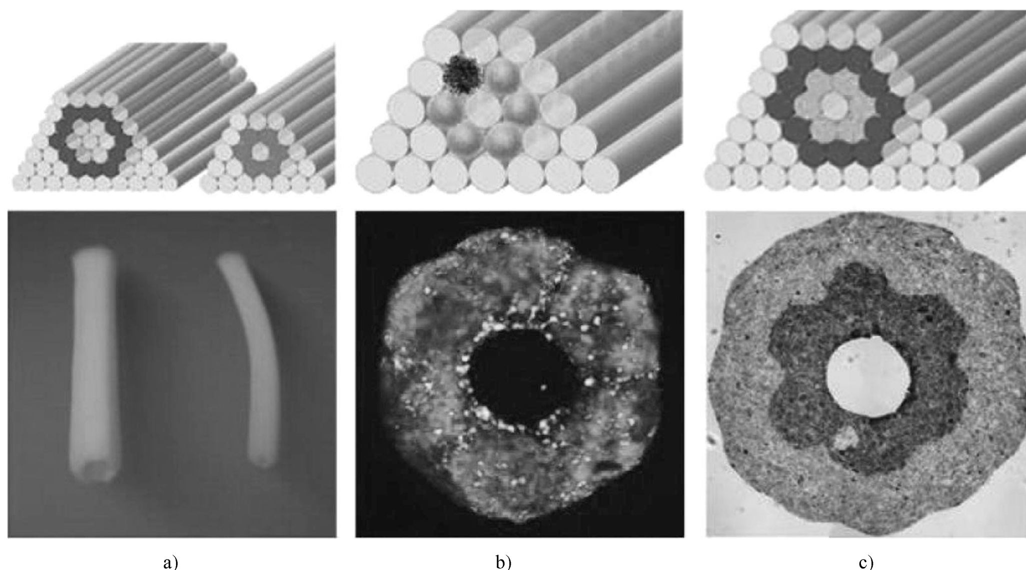
打印结构的植入和维护变得困难。水凝胶用于打印组织结构也可能导致移植后产生免疫原性反应。

2. 直接细胞打印/自组装

组织融合的概念和组织流动性是以自组装的现代器官打印技术为基础的（Steinberg，1963；Foty 等，1994）。直接细胞打印，也称为自组装或无支架生物打印，采用层打印多细胞聚集或自组装组织球作为构建块体（Mironov，2003；Mironov 等，2003、2008）（图 7-2e）。这种技术的主要思想是不借助任何支架形成紧密放置多细胞聚集的组织融合或组织球。组织融合遍布在胚胎发育中（Perez-Pomares 等，2006），因此这种生物制造技术被认为是仿生。细胞聚集或通过在微模铸板上植入和培养，微组织按预先设计的形状被制造出来，然后作为构建块在一个更高的层次组装多细胞组织。在电脑的帮助下控制自动化生物打印方法，组织或器官打印技术可以完全自动化。发展完全的器官生物打印技术可以打印具有三维血管功能的人体器官或活的功能器官，并用于手术植入（Rivron 等，2009）。

Forgacs 和他的同事们（Norotte 等，2009）开发了一个通过挤压生物打印技术的完全生物自组装方法来实现无支架小直径血管的重建。多种类型的血管细胞（包括内皮、平滑肌细胞和成纤维细胞）聚合成多细胞球状体单元或可控直径的圆柱体（300~500mm）单元。它们被一层一层地打印在作为成型模板的琼脂糖棒上。对不同单元进行打印后的融合处理就生成了单层与双层的小直径血管（外径尺寸 0.9~2.5nm）。这种方法的一个独特性在于它能通过直接

打印无支架多细胞聚集物来生成血管，如图 7-5 所示。这种被开发出来的生物打印技术由 Organovo 公司进行了商业化。



a)　　b)　　c)

图 7-5　直接打印无支架多细胞聚集物生成的血管（上图为设计模板，下图为融合结构）
a）用生物墨汁构造的具有不同血管直径的设计模板和融合结构（下图）　b）由 SMC 球体（暗）和 ECS（浅色）建立的结构，融合后的横截面（底部）表明，管腔主要由内皮细胞组成　c）模板构建双层血管（顶部）。内层是由 SMC 积木（浅色）、成纤维细胞积木二（暗色）组成。这个横截面（底部）显示融合和两种类型的细胞的隔离，即模仿媒体和血管外膜。
（改编自：Jakab et al.，Tissue engineering by self-assembly and bio-printing of living cells，*Biofabrication*. Copyright 2010，IOP Publishing）

Chang 和他的同事们（2011）开发了一种利用混合生物打印技术来创建 3D 微器官的技术，微器官能以增强的功能仿生细胞的自然微环境。研究人员使用一个自动化注射机引导细胞混合生物打印过程。他们首先注射凝胶行，然后使用注射凝胶作为模具将微血管细胞和孤立微脉管片段打印其中，形成复合 3D 结构。合成结构中的打印细胞和血管片段仍然保持活性。

细胞直接打印也可用于打印带有多种细胞的复杂组织结构。因为活细胞可被直接打印，无须与水凝胶混合或植入到支架中，因此不会出现任何免疫原性排斥反应或炎症问题。细胞成型可以通过自动生物打印技术轻松实现。然而，打印的组织结构需要血管化以存活和体外形成组织或器官替代品。另一个挑战是在打印过程中保持弱力学性能细胞的形态或细胞在三维空间的聚集。

3. 大血管构造的直接细胞打印

无支架较小直径的管状移植物的组织工程已经得到了研究（Norotte等，2009）。然而，先前的研究仅限于制造简单的小直径管状血管导管。我们开发了新的计算机辅助算法和策略来对符合仿生学的人类主动脉组织进行建模和3D生物打印（Kucukgul等，2014）。圆柱形小鼠胚胎成纤维细胞（Mouse Embryonic Fibroblast，MEF）聚集物和琼脂糖基支撑结构通过使用Novogen MMX生物打印机被3D打印出来，如图7-6所示。3D生物打印机有两种沉积头，并配有分别用于供细胞聚集和装水凝胶的玻璃毛细管。MEF细胞的培养基于一般细胞培养协议。为获得打印所需的细胞颗粒，在细胞从细胞培养瓶中取出后又对其进行了相对高速的离心分离。一旦获得致密细胞颗粒，则把它转移到毛细血管中进行连续生物打印。

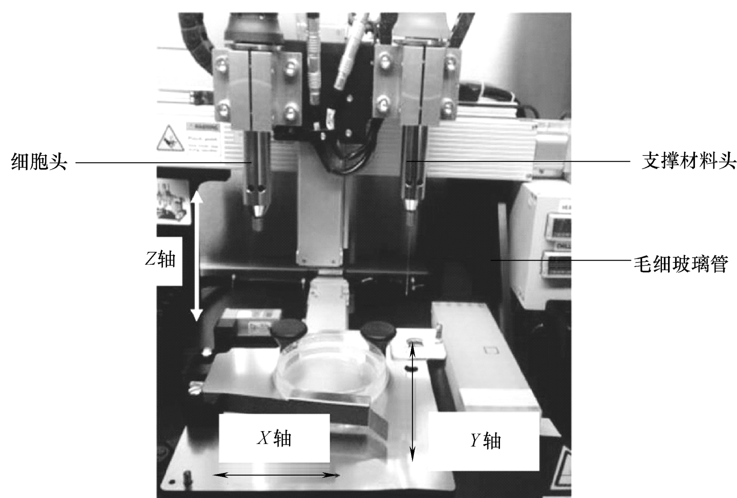


图7-6　Organovo Novogen MMX生物打印机

因为这项工作的主要目标是3D生物打印解剖学上正确的血管，所以需要获得其原始的几何形状和将其转化成一个计算机模型。因此，血管结构的正确形式可以完全在生物制造过程中被仿造出来。部分腹主动脉模型被选择用来说明上面提出的3D生物打印大血管结构的方法。主动脉的几何形状从一个医学成像系统获得，然后转换成一个STL模式的3D电脑模型。STL文件由许多三角形构成，这些三角形被用来细分腹主动脉的表面。为了能够优化3D生物打印和生成加工路径，获得的腹主动脉的STL模型需要被进行表面参数化。一个基于网格结构几何形状信息（三角面）的新颖生物模型方法被开发来创建平滑的参数化的表面。这种方法通过网格模型来生成截面曲线以及中心点，然后利用这些中心点来生成中心线。光滑的参数化表面就沿着这些中心线而生成，如图7-7所示。

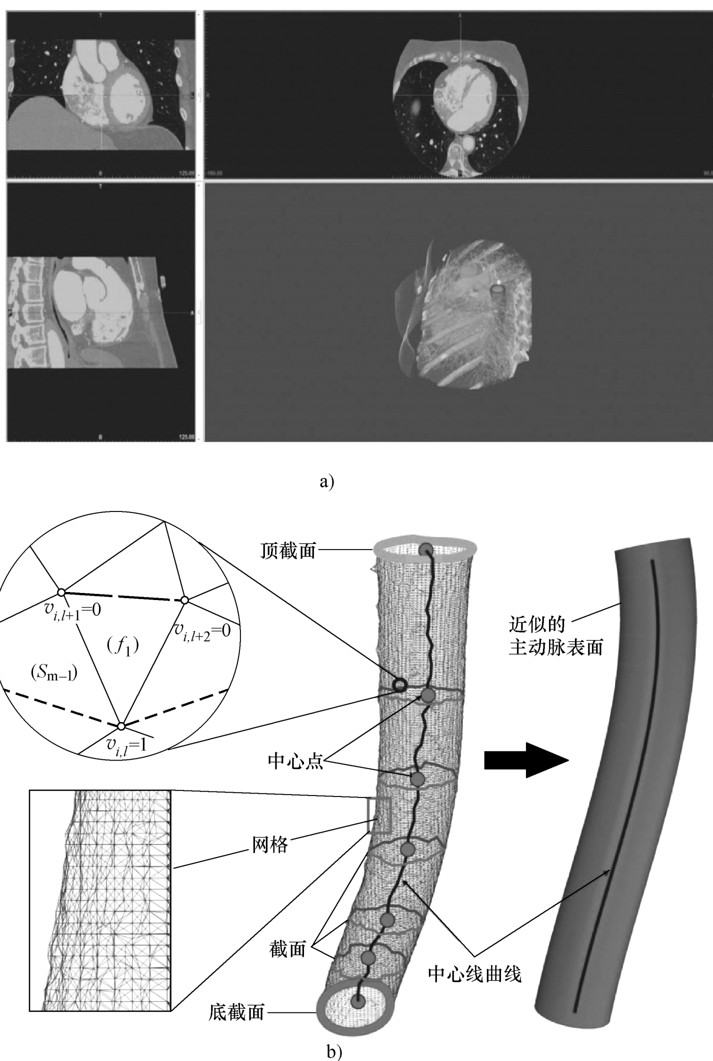


图 7-7　面向大血管结构的 3D 生物打印方法

a）从样品核磁共振成像数据中准确捕获主动脉的几何形状　b）分割后的数据转换成一个三维表面作为立体光刻模型

生物模型设计阶段过后，带有特定的微毛细管直径（450μm）的主动脉模型就被一层一层地垂直地打印出来，打印使用水凝胶作为支撑性材料和 MEF 细胞作为生物墨汁。加工路径由开发的计算机算法生成，整个打印过程无须人工干预。

为了生物打印解剖学上正确的主动脉模型，弱力学性能细胞聚集体需要水凝胶的支撑，以保持所需的精确的模仿形状。图 7-8 所示为研制的新的自支撑的方法，其中细胞聚集体（浅圆柱体）和水凝胶（深圆柱体）被放置在前层所形成的低洼处来形成三维结构。

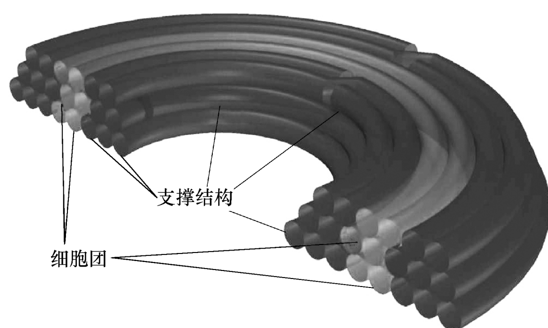


图 7-8 三个连续的叠层包含有支撑结构（深色）和细胞聚集体（浅色）

路径规划和优化后，圆柱形细胞聚集和其支撑结构就由 3D 打印机（见图 7-6）一层一层地打印出来。如图 7-9 所示，MEF 细胞聚集体被成功打印在由支撑材料（水凝胶）形成的低洼处。这些细胞通过控制生物打印机的细胞和支持头被直接打印出来。生物打印后，打印组织构造被保存在一个孵化器中，直到细胞聚集体融合，形成组织结构。

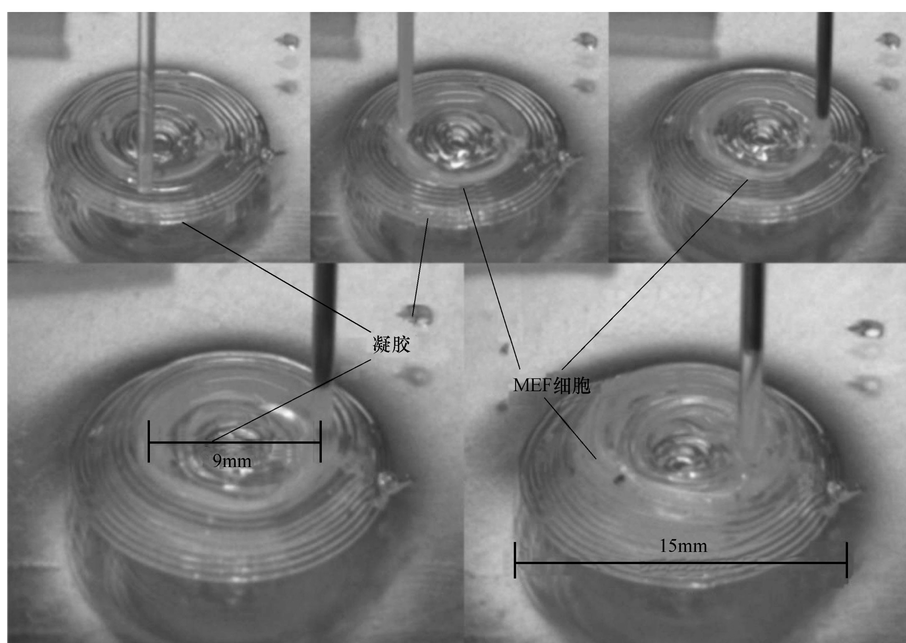


图 7-9 3D 打印的 MEF 细胞聚集体最初用于模仿主动脉

7.3 结语

本章提出了一项使用 3D 打印技术来进行生物打印组织或器官的新颖方法。多种 3D 打印技术已经成功地被用于制造可控几何形状和微体系结构的组织支架。然而，支架材料可能发生的免疫原性反应、播种细胞的困难、血管化问题促使研究人员开发出了使用活细胞来打印组织或器官的无支架生物打印方法。我们讨论了几种可打印替代病变或受损组织的工程替代品的生物打印工艺。无论是对基于支架还是基于无支架的生物打印过程而言，能够允许氧气、营养输送和废物移除的组织构件的血管化问题是必须要加以考虑的。组织或器官是复杂的结构，为了形成成功的组织和器官，新方法必须能够生物仿生几何形状和包括 ECM 的多细胞体系结构。新开发的生物打印技术应该不仅要能打印正常细胞，而且还要能打印干细胞和活性生物分子以刺激细胞进行可能的器官生成。最后，被开发的组织工程技术也必须要考虑将打印出的三维组织构件用于临床应用上的可行性。

致谢

本研究受助于土耳其科学技术研究委员会（TUBITAK），项目编号 112M094。

参考文献

[1] Arcaute，K.，Mann，B.，Wicker，R. “Stereolithography of spatially controlled multi-material bioactive poly（ethylene glycol）scaffolds.” *Acta Biomater* 6（3）（2010）：1047-1054.

[2] Arcaute，K.，Mann，B. K.，Wicker，R. B. “Stereolithography of three-dimensional bioactive poly（ethylene glycol）constructs with encapsulated cells.” *Ann Biomed Eng* 34（9）（2006）：1429-1441.

[3] Barron，J. A.，Ringeisen，B. R.，Kim，H.，Spargo，B. J.，Chrisey，D. B. “Application of laser printing to mammalian cells.” *Thin Solid Films* 453-454（2004a）：383-387.

[4] Barron，J. A.，Wu，P.，Ladouceur，H. D.，Ringeisen，B. R. “Biological laser printing：a novel technique for creating heterogeneous 3-dimensional cell patterns.” *Biomed Microdevices* 6（2）（2004b）：139-147.

[5] Boland，T.，Mironov，V.，Gutowska，A.，Roth，E. A.，Markwald，R. R. “Cell and organ printing 2：fusion of cell aggregates in three-dimensional gels.” *Anat Rec A Discov Mol*

Cell Evol Biol 272（2）（2003）：497-502.

[6] Boland，T.，Xu，T.，Damon，B.，Cui，X.“Application of inkjet printing to tissue engineering.”*Biotechnol J* 1（9）（2006）：910-917.

[7] Bonassar，L. J.，Vacanti，C. A. “Tissue engineering：the first decade and beyond.”*J Cell Biochem Suppl* 30-31（1998）：297-303.

[8] Calvert，P.“Materials science. Printing cells.”*Science* 318（5848）（2007）：208-209.

[9] Chang，C. C.，Boland，E. D.，Williams，S. K.，Hoying，J. B.“Direct-write bioprinting three-dimensional biohybrid systems for future regenerative therapies.”*J Biomed Mater Res B Appl Biomater* 98（1）（2011）：160-170.

[10] Cook，C. C.，Wang，T.，Derby，B.“Inkjet delivery of glucose oxidase.”*Chem Commun*（*Camb*）46（30）（2010）：5452-5454.

[11] Cooke，M. N.，Fisher，J. P.，Dean，D.，Rimnac，C.，Mikos，A. G.“Use of stereolithography to manufacture critical-sized 3D biodegradable scaffolds for bone ingrowth.”*J Biomed Mater Res B Appl Biomater* 64（2）（2003）：65-69.

[12] Cooper，G. M.，Miller，E. D.，Decesare，G. E. et al.“Inkjet-based biopatterning of bone morphogenetic protein-2 to spatially control calvarial bone formation.”*Tissue Eng Part A* 16（5）（2010）：1749-1759.

[13] Derby，B.“Bioprinting：inkjet printing proteins and hybrid cell-containing materials and structures.”*J Mater Chem* 18（47）（2008）：5717.

[14] Dhariwala，B.，Hunt，E.，Boland，T. “Rapid prototyping of tissue-engineering constructs，using photopolymerizable hydrogels and stereolithography.”*Tissue Eng* 10（9/10）（2004）：1316-1322.

[15] Duan，B.，Hockaday，L. A.，Kang，K. H.，Butcher，J. T.“3D bioprinting of heterogeneous aortic valve conduits with alginate/gelatin hydrogels.”*J Biomed Mater Res A* 101（5）（2013）：1255-1264.

[16] Fedorovich，N. E.，Alblas，J.，de Wijn，J. R. et al. “Hydrogels as extracellular matrices for skeletal tissue engineering：state-of-the-art and novel application in organ printing.”*Tissue Eng* 13（8）（2007）：1905-1925.

[17] Fedorovich，N. E.，De Wijn，J. R.，Verbout，A. J.，Alblas，J.，Dhert，W. J.“Three-dimensional fiber deposition of cell-laden，viable，patterned constructs for bone tissue printing.”*Tissue Eng Part A* 14（1）（2008）：127-133.

[18] Fedorovich，N. E.，Wijnberg，H. M.，Dhert，W. J.，Alblas，J.“Distinct tissue formation by heterogeneous printing of osteo-and endothelial progenitor cells.”*Tissue Eng Part A* 17（15/16）（2011）：2113-2121.

[19] Foty，R. A.，Forgacs，G.，Pfleger，C. M.，Steinberg，M. S.“Liquid properties of embryonic tissues：measurement of interfacial tensions.”*Phys Rev Lett* 72（14）（1994）：2298-2301.

[20] Guillemot, F., Guillotin, B., Fontaine, A. et al. "Laser-assisted bioprinting to deal with tissue complexity in regenerative medicine." *MRS Bulletin* 36 (12) (2011): 1015-1019.

[21] Guillotin, B., Guillemot, F. "Cell patterning technologies for organotypic tissue fabrication." *Trends Biotechnol* 29 (4) (2011): 183-190.

[22] Guillotin, B., Souquet, A., Catros, S. et al. "Laser assisted bioprinting of engineered tissue with high cell density and microscale organization." *Biomaterials* 31 (28) (2010): 7250-7256.

[23] Hafezi, F., Hosseinnejad, F., Fooladi, A. A. et al. "Transplantation of nano-bioglass/gelatin scaffold in a non-autogenous setting for bone regeneration in a rabbit ulna." *J Mater Sci Mater Med* 23 (11) (2012): 2783-2792.

[24] Ilkhanizadeh, S., Teixeira, A. I., Hermanson, O. "Inkjet printing of macromolecules on hydrogels to steer neural stem cell differentiation." *Biomaterials* 28 (27) (2007): 3936-3943.

[25] Jakab, K., Norotte, C., Marga, F., Murphy, K., Vunjak-Novakovic, G., and Forgacs, G. "Tissue engineering by self-assembly and bio-printing of living cells," Biofabrication.

[26] Khoda, A. K., Ozbolat, I. T., Koc, B. "Engineered tissue scaffolds with variational porous architecture." *J Biomech Eng* 133 (1) (2011): 011001.

[27] Khoda, A. K. M., Ozbolat, I. T., Koc, B. "Designing heterogeneous porous tissue scaffolds for additive manufacturing processes." *Comput Aided Design* 45 (12) (2013a): 1507-1523.

[28] Khoda, A. K. M. B., Koc, B. "Functionally heterogeneous porous scaffold design for tissue engineering." *Comput Aided Des* 45 (11) (2013b): 1276-1293.

[29] Kucukgul, C., Ozler S. B., Inci, I., Karakas E., Irmak S., Gozuacik D., Taralp, A., Koc B. "3D bioprinting of biomimetic aortic vascular constructs with self-supporting cells." *Biotechnol Bioeng* 112 (4) (2014): 811-821.

[30] Landers, R., Mülhaupt, R. "Desktop manufacturing of complex objects, prototypes and biomedical scaffolds by means of computer-assisted design combined with computer-guided 3D plotting of polymers and reactive oligomers." *Macromol Mater Eng* 282 (1) (2000): 17-21.

[31] Langer, R., Vacanti, J. P."Tissue engineering." *Science* 260 (5110)(1993): 920-926.

[32] Lee, J., Cuddihy, M. J., Kotov, N. A. "Three-dimensional cell culture matrices: state of the art." *Tissue Eng Part B Rev* 14 (1) (2008): 61-86.

[33] Leong, K. F., Cheah, C. M., Chua, C. K. "Solid freeform fabrication of three-dimensional scaffolds for engineering replacement tissues and organs." *Biomaterials* 24 (13) (2003): 2363-2378.

[34] Ling，Y.，Rubin，J.，Deng，Y. et al.“A cell-laden microfluidic hydrogel.” *Lab Chip* 7（6）（2007）：756-762.

[35] Liska，R.，Schuster，M.，Inführ，R. et al. “Photopolymers for rapid prototyping.” *J Coating Techn Res* 4（4）（2007）：505-510.

[36] Ma，Z.，Pirlo，R. K.，Wan，Q. et al.“Laser-guidance-based cell deposition microscope for heterotypic single-cell micropatterning.” *Biofabrication* 3（3）（2011）：034107.

[37] McGuigan，A. P.，Sefton，M. V. “Modular tissue engineering：fabrication of a gelatin-based construct.” *J Tissue Eng Regen Med* 1（2）（2007）：136-145.

[38] Melchels，F. P.，Feijen，J.，Grijpma，D. W. “A review on stereolithography and its applications in biomedical engineering.” *Biomaterials* 31（24）（2010）：6121-6130.

[39] Mironov，V. “Printing technology to produce living tissue.” *Expert Opin Biol Ther* 3（5）（2003）：701-704.

[40] Mironov，V.，Boland，T.，Trusk，T.，Forgacs，G.，Markwald，R. R.“Organ printing：computer-aided jet-based 3D tissue engineering.” *Trends Biotechnol* 21（4） （2003）：157-161.

[41] Mironov，V.，Kasyanov，V.，Drake，C.，Markwald，R. R. “Organ printing：promises and challenges.” *Regen Med* 3（1）（2008）：93-103.

[42] Mironov，V.，Trusk，T.，Kasyanov，V. et al. “Biofabrication：a 21st century manufacturing paradigm.” *Biofabrication* 1（2）（2009）：022001.

[43] Nahmias，Y.，Schwartz，R. E.，Verfaillie，C. M.，Odde，D. J. “Laser-guided direct writing for threedimensional tissue engineering.” *Biotechnol Bioeng* 92（2） （2005）：129-136.

[44] Nakamura，M.，Kobayashi，A.，Takagi，F. et al. “Biocompatible inkjet printing technique for designed seeding of individual living cells.” *Tissue Eng* 11（11/12）（2005）：1658-1666.

[45] Norotte，C.，Marga，F. S.，Niklason，L. E.，Forgacs，G.“Scaffold-free vascular tissue engineering using bioprinting.” *Biomaterials* 30（30）（2009）：5910-5917.

[46] Odde，D.“Laser-guided direct writing for applications in biotechnology.” *Trends Biotechnol* 17（10）（1999）：385-389.

[47] Odde，D. J.，Renn，M. J.“Laser-guided direct writing of living cells.” *Biotechnol Bioeng* 67（3）（2000）：312-318.

[48] Ovsianikov，A.，Deiwick，A.，Van Vlierberghe，S. et al. “Laser fabrication of three-dimensional CAD scaffolds from photosensitive gelatin for applications in tissue engineering.” *Biomacromolecules* 12（4）（2011a）：851-858.

[49] Ovsianikov，A.，Gruene，M.，Pflaum，M. et al. “Laser printing of cells into 3D scaffolds.” *Biofabrication* 2（1）（2010）：014104.

[50] Ovsianikov，A.，Malinauskas，M.，Schlie，S. et al. “Three-dimensional laser micro-

and nano-structuring of acrylated poly (ethylene glycol) materials and evaluation of their cytoxicity for tissue engineering applications." *Acta Biomaterialia* 7 (3) (2011b): 967-974.

[51] Ozbolat, I. T., Koc, B. "A continuous multi-material toolpath planning for tissue scaffolds with hollowed features." Comput Aided Des Appl 8 (2)(2011): 237-247.

[52] Parsa, S., Gupta, M., Loizeau, F., Cheung, K. C. "Effects of surfactant and gentle agitation on inkjet dispensing of living cells." *Biofabrication* 2 (2) (2010): 025003.

[53] Peltola, S. M., Melchels, F. P., Grijpma, D. W., Kellomaki, M. "A review of rapid prototyping techniques for tissue engineering purposes." *Ann Med* 40 (4) (2008): 268-280.

[54] Perez-Pomares, J. M., Foty, R. A. "Tissue fusion and cell sorting in embryonic development and disease: biomedical implications." *Bioessays* 28 (8) (2006): 809-821.

[55] Pham, Q. P., Sharma, U., Mikos, A. G. "Electrospinning of polymeric nanofibers for tissue engineering applications: a review." *Tissue Eng* 12 (5) (2006): 1197-1211.

[56] Pirlo, R. K., Dean, D. M., Knapp, D. R., Gao, B. Z. "Cell deposition system based on laser guidance." *Biotechnol J* 1 (9) (2006): 1007-1013.

[57] Rivron, N. C., Rouwkema, J., Truckenmuller, R. et al. "Tissue assembly and organization: developmental mechanisms in microfabricated tissues." *Biomaterials* 30 (28) (2009): 4851-4858.

[58] Schade,R., Weiss, T., Berg, A., Schnabelrauch, M., Liefeith, K. "Two-photon techniques in tissue engineering." *Int J Artif Organs* 33 (4) (2010): 219-227.

[59] Shengjie, L., Zhuo, X., Xiaohong, W. et al. "Direct fabrication of a hybrid cell/hydrogel construct by a double-nozzle assembling technology." *J Bioact Compat Polym* 24 (3) (2009): 249-265.

[60] Skardal, A., Zhang, J., McCoard, L. et al. "Photocrosslinkable hyaluronan-gelatin hydrogels for twostep bioprinting." *Tissue Eng Part A* 16 (8) (2010): 2675-2685.

[61] Smith, C. M., Christian, J. J., Warren, W. L., Williams, S. K. "Characterizing environmental factors that impact the viability of tissue-engineered constructs fabricated by a direct-write bioassembly tool." *Tissue Eng* 13 (2) (2007): 373-383.

[62] Smith, C. M., Stone, A. L., Parkhill, R. L. et al. "Three-dimensional bioassembly tool for generating viable tissue-engineered constructs." *Tissue Eng* 10 (9/10) (2004): 1566-1576.

[63] Steinberg, M. S. "Reconstruction of tissues by dissociated cells." *Science* 141 (3579) (1963): 401-408.

[64] Whitesides, G. M., Boncheva, M. "Beyond molecules: self-assembly of mesoscopic and macroscopic components." *Proc Natl Acad Sci USA* 99 (8) (2002): 4769-4774.

[65] Wu, P. K., Ringeisen, B. R. "Development of human umbilical vein endothelial cell

(HUVEC) and human umbilical vein smooth muscle cell (HUVSMC) branch/stem structures on hydrogel layers via biological laser printing (BioLP)." *Biofabrication* 2 (1) (2010): 014111.

[66] Xu, M., Yan, Y., Liu, H., Yao, R., Wang, X. "Controlled adipose-derived stromal cells differentiation into adipose and endothelial cells in a 3D structure established by cell-assembly technique." *J Bioact Compat Polym* 24 (1 Suppl) (2009): 31-47.

[67] Xu, T., Jin, J., Gregory, C., Hickman, J. J., Boland, T. "Inkjet printing of viable mammalian cells." *Biomaterials* 26 (1) (2005): 93-99.

[68] Yeong, W. Y., Chua, C. K., Leong, K. F., Chandrasekaran, M. "Rapid prototyping in tissue engineering: challenges and potential." *Trends Biotechnol* 22 (12) (2004): 643-652.

[69] Yuan, D., Lasagni, A., Shao, P., Das, S. "Rapid prototyping of microstructured hydrogels via laser direct-write and laser interference photopolymerisation." *Virtual Phys Prototyp* 3 (4) (2008): 221-229.

第8章　多功能打印：将电子产品融入3D打印零件中

Dishit Paresh Prekh　Denis Cormier　Michael D. Dickey

8.1　引言

本章将讨论如何利用3D打印技术制备包含电子产品的3D零件。

根据美国材料与试验协会的定义[1]，3D打印或快速成型是一种根据三维模型数据，通常采用层层叠加方式，将材料连接以形成物体的过程。除了层式3D打印技术外，还有一种直写（Direct-Writing，DW）技术。直写技术是将功能材料或结构材料精确地沉积在基体上数字化定义的位置[2,3]。直写技术通常用于在已存在的零件表面上打印电子产品。目前，越来越多的人对在3D打印的零件内部打印电子产品这种复合技术产生兴趣。在本章中，我们将采用“3D打印”这一术语来描述层式制造的一般领域，而在描述沉积功能电子材料的方法时将采用“直写”这一术语[4]。

尽管现在存在多种3D打印技术，但它们都使用相同的基本步骤。如图8-1所示，这些步骤是：①为设计建立一个计算机模型；②将模型切成许多很薄的横截面层；③以层层叠加方式建造模型；④清洁并完成零件。

大多数商用3D打印机被设计成用特定材料（通常是聚合物[5]、陶瓷或金属）来制造物体。当然也有例外，例如用来打印包含陶瓷或金属粉末的聚合物的工具。制造具有电子功能的3D零件通常需要组合多种类型的材料，这就给3D打印带来了挑战。我们将这些过程称为多功能3D打印，因为这些过程需要将多种材料综合起来以实现多种功能（通常是电功能和形状因数或力学性能的协同组合）。

采用何种方法将电子产品融入3D零件中，完全取决于所需功能和有关电子产品的复杂程度。在本章中，我们把将电子产品融入3D打印零件中使用的

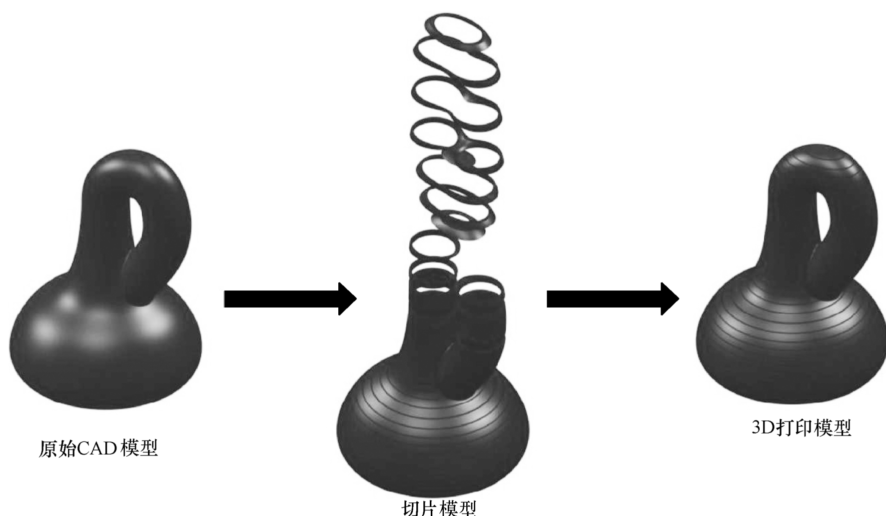


图 8-1 3D 打印过程举例（一个 3D CAD 模型被分成逐层的截面，即切片，然后通过逐层打印的方式制造 3D 打印零件）

3D 打印方法大体上分为三类：①复合芯片内置法；②表面直写法；③自由形态多材料 3D 打印法。大部分 3D 打印技术不能高精度地打印符合性能要求（例如纯度、结晶度、掺杂及电荷迁移性）的电子材料，因而不能与传统的电子产品相竞争，比如集成电路、发光二极管、晶体管、太阳能电池等。因此，复杂的电子产品通常分开制造，然后再采用机械、手工或者其他转移技术将其融入 3D 打印零件中。这种方法（类别 1）可以提供复杂的功能，但是不符合 3D 打印的内涵，并且需要其他方法来连接各部分。直写技术可以 2D 打印中等质量的无源电子元件（电阻、电感和电容）。原则上，这种方法（类别 2）可以打印 3D 零件中的电子元件层，但是将这些 2D 技术应用到 3D 空间仍有很大的挑战。对直写技术进行综述并不是本章的目的，因为已经有很多优秀的资源对这个技术进行了介绍[2,6-12]。但是，我们将介绍 3D 打印范围内的直写技术，并且强调其中的挑战。最后，我们将对一些新兴的真正意义上的电子材料 3D 打印方法进行介绍。

为了认识多功能打印涉及的技术难点，首先简要介绍电子产品的定义。我们将讨论 3D 打印电子产品的优点，将电子产品融入 3D 零件中的原因，以及用 3D 打印技术制造电子产品的新可能。为了解决在 3D 零件中融入电子产品面临的技术难点，我们将简要介绍传统的制造复杂电子产品的方法。然后我们将讨论打印电子产品，这种方式提供了廉价的制造低等级电子产品的方法。直

写技术属于打印电子产品方法的范畴，并且是唯一一种在概念上与3D打印相一致的方法。因此，我们将重点讨论这些技术，以及将这些技术运用在3D打印中将面临的挑战。我们把将电子产品融入3D零件中的方法分为3大类，接下来将在本章中讨论这些类别。我们将讨论每种沉积材料技术以实现最终所需零件的能力，这些零件须具备合适的特征尺寸、精度以及所需的电子性能。

包括本书在内，现在有许多关于直写技术和3D打印的资源。正是出于这个原因，某些部分被有意地精简，并且对于这些部分我们会为读者给出合适的参考文献。相反，在3D打印零件中融入电子产品方面的文献较少。本章的主题之一是阐明利用3D打印将电子产品融入3D零件中涉及的各种方法所面临的机遇与挑战，以激发、指导未来在这方面的研究。

8.2 什么是电子产品？为什么要将电子产品融入3D打印零件中？

电子产品是通过电路和电子元器件来提供一种或多种电功能（例如通信、传感、计算和存贮）的设备。电子元器件包括基本的无源电路元件（例如电阻、电感、电容和忆阻器）、导体（例如电线、连接线和天线）、绝缘体、晶体管、传感器和微机电系统装置（用来开关、驱动和传感）。

电子产品以手机和计算机等方式存在于现代社会中的方方面面，并融入许多家用电器、汽车和玩具等中。更小、更薄、更轻、更快、更经济的产品要求促进了电子工业的发展。由于电子产品对社会的重要性以及人们对物联网（Internet of Things，IoT）日益增长的兴趣，现在及将来都将对3D零件中的电子产品有着巨大的需求。3D打印在制造业的各个部门中都将拥有不断增长的市场。2012年，全球3D打印市场规模高达18亿美元。而到2017年这一数值将达到35亿美元[13]，到2025年将到达70亿美元[14]。因此，融入电子产品将更有价值。

原则上，3D打印的以下几个特点使其适合用来制造电子产品。首先，3D打印产生的浪费最小，且允许新设计的快速成型。第二，它可制造复杂形状因子、跨越结构、非平面几何形状以及嵌入式电子产品。因此，3D打印可以制备融入其他零件中的复杂的、形状一致的电子产品。这个特性可以减少电缆连接和多余的电子封装，从而降低最终电子产品的重量和装配的复杂性。3D打印也可以制备完全新型的包含电子产品的物体[15]，而采用2D方法是不可能制备这样的物体的。

半个世纪以来，人类社会已步入为计算机和电子工业制备复杂零件的时

期。将这些成熟的技术作为将电子产品融入 3D 零件中的方法是明智之举。在下一节中，我们将简要介绍这些方法，并说明为什么使用这些先进的技术将电子产品融入 3D 零件中不是那么的简单。

8.3　电子产品的传统制备方法

自从 1959 年发明集成电路以来[16]，电子行业一直专注于小型化，并始终遵循摩尔定律[17,18]。小型化可降低单位（例如每晶体管数）成本，因此使消费者拥有更大的购买力。小型化也使得设备，如手机，在较小的形状系数内拥有较高的计算能力。

集成电路由导体、电阻器、绝缘体和半导体组成，这些元器件在平面衬底上集成，组合形成复杂的电路和设备。建立这些设备的技术本质上是 2D 的，并且涉及一系列对电子材料进行处理的步骤，如沉积（例如物理气相沉积、溅射）、去除（例如蚀刻）、图案化（例如光刻）和改性（例如离子注入掺杂）。对小型化的追求与集成电路制造工艺的复杂性和成熟性的增加是一致的。目前已有几本优秀的专著和综述对电子产品的制造方法进行了介绍[19-26]。

光刻法是对计算机芯片中的构件进行图案化处理的基础工艺。3D 打印实际上是一种图案化处理技术，因此为了便于比较，这里将简要介绍光刻法。图 8-2 所示是一种光刻法的基本步骤[27]。光刻法利用光的图案改变表面聚合物薄膜镀层的化学溶解性。光刻法本质上是一种 2D 的加工方法，因为用于曝光该聚合物的光具有单焦平面。这种限制，加上对镀层、曝光、聚合物移除的需要，使得光刻法本质上不适用于 3D 打印。尽管学术界提供了多种非传统的方法[8,25,28-35]来图案化处理电子材料以克服光刻法的一些限制，但光刻法仍然是半导体产业中应用的主要方法。

有以下几个原因导致传统的电子产品制造技术不适用于 3D 打印。先进的电子产品（例如集成电路、硬盘）很大程度上依赖于超纯材料、良好定义的界面以及具有精确掺杂浓度的晶体半导体。到目前为止，3D 打印还不能满足以上任一要求。此外，这些复杂的平面法需在无尘室中的平基板（通常是精确制造的硅晶片）上进行，然而 3D 打印通常是在环境条件下的复杂基板上进行。此外，大部分 3D 打印技术的精度（约 10~100μm）比光刻法低 3~4 个数量级。因此，复杂的电子产品通常是分开制造，然后再融入 3D 物体中。我们将这个方法归为类别 1。例如，手机目前正是以这种模块化的方式生产。外

壳、显示屏、电池和电子元器件均分开制造再组装。因而需要将这些电子元器件与物体中的其他部分进行连接。无源元件（电容、电阻和电感）通常使用表面贴装（Surface Mount Technology，SMT）技术，采用钎焊连接到印制电路板（Printed Circuit Board，PCB）上，或嵌入到多层低温共烧陶瓷（Low Temperature Co-fired Ceramic，LTCC）中[36]。在手机中，这些连接可以在手机的空隙空间中通过电线、钎焊以及柔性电路板来实现，但是3D打印可以在连续加工中直接定义这些连接以减少组装，并创造更复杂、自定义化的构件。

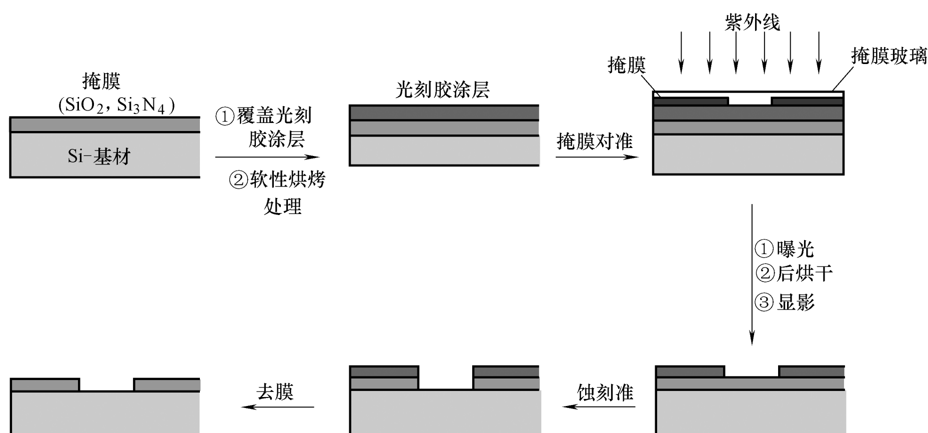
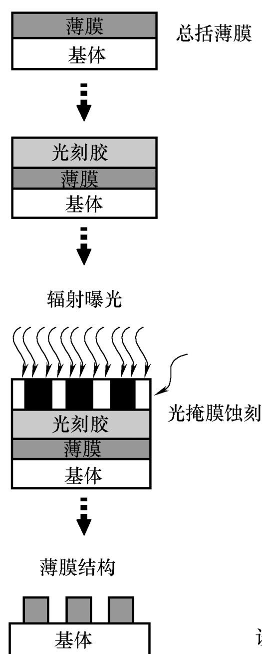


图8-2　光刻法示意图（光刻法是一种传统的减材制造集成电路的方法）
（改编自：Optical Issues in Photolithography. *Connexions*. http://cnx.org/content/m25448/latest/）

总之，传统的电子产品加工方法使用昂贵、复杂的设备，并需要在洁净室环境中和平面基体上图案化处理超纯材料。此外，只能加工有限的几何形状，涉及大量的加工步骤，其中包括需要较大温度变化的加工步骤。现在需要一些可以直接、低成本地打印电子材料，而无须使用掩膜和蚀刻的方法，即使要在质量上做出取舍。

图8-3所示为相对于集成电路处理，3D打印电子产品在减少材料浪费、能源消耗[38]、处理时间和步骤上的优势[37]。下一节将描述这类电子产品的打印方法。这些本质上属于2D的方法具有将电子产品融入3D零件的可用之处。



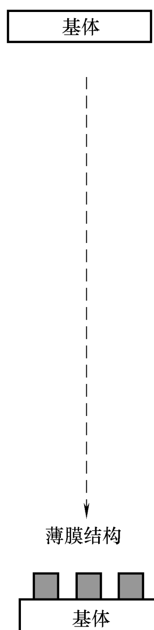


图 8-3　薄膜设备减材集成电路加工和增材打印加工过程对比

（改编自：Joshi，P. C. et al.，Direct digital additive manufacturing technologies：Path towards hybrid integration，*In Future Instrum. Int. Workshop*，1-4，2012，doi：10.1109/FIIW.2012.6378353）

8.4　打印的电子产品

打印的电子产品是通过在许多各种不同的基体上直接滴涂或图案化处理功能墨水来定义电子元器件。打印电子产品的主要目的是通过采用较为便宜的、全部 3D 打印的方法来减少每单位面积电子产品的制造成本。低成本打印的电子产品[39-40]近十年来越来越受到人们的关注，因为它们可以很大程度降低许多电子产品的成本，并且还可以在较大的非传统表面（比如柔性基体、大屏幕显示器）上打印。《柔性电子产品预测》（Flexible Electronics Forecast）报告中就指出，打印电子产品的市场规模将从 2011 年的 22 亿美元增长到 2017 年的 65 亿美元及 2021 年的 442 亿美元[41]。

与传统电子产品相比，打印的电子产品体现了成本与性能间的权衡，见表 8-1[42]。打印电子产品中存在一些挑战。首先，材料必须以可沉积的墨汁形式

存在。一旦沉积后，大部分的墨汁需要后处理，比如热处理，以获得最终的所需性能，这就限制了可用于打印的基体类型，并且产生了额外的处理步骤。沉积技术的精度远小于光刻技术（通常为几十微米或更大）。通常，需在特征尺寸和打印电子产品的产出能力之间进行权衡（见图 8-4）[43]。

表 8-1 打印的电子产品和传统的电子产品对比

打印的电子产品	传统的电子产品
较长的开关时间	极短的开关时间
低的集成密度	极高的集成密度
较大的打印面积	较小的打印面积
可适用于柔性基体	适用于刚性基体
简单、低成本的制备过程	复杂、昂贵的制备过程

来源：Wikipedia. File：ComplementaryTechnologies. png. *Wikipedia Free Encycl*. http：//en. wikipedia. org/wiki/File：ComplementaryTechnologies. png.

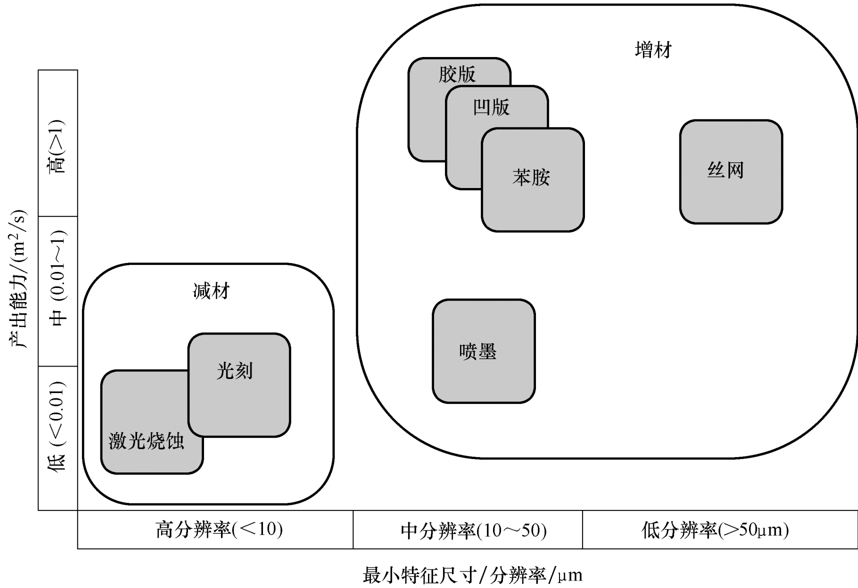


图 8-4 各种打印技术的对比

（改编自：Chang，J. et al.，Challenges of printed electronics on flexible substrates，In 2012 *IEEE 55th Int. Midwest Symp. Circuits Syst.*，582-585，2012）

尽管打印的电子产品的性能次于传统电子产品，但是低成本的打印电子产品可应用于某些领域，包括无线射频识别（Radio Frequency Identification De-

vices，RFID）标签[44]、化学和电子传感器[45]、显示器[46]、智能卡[47]、包装[48,49]和多氯联苯/键盘[50,51]。这些应用领域的共同特点是它们既不需要超高速电路，也不需要像集成电路一样的超密度电路。

选择合适的打印方法取决于物理规格和组成电子产品的打印材料的精度、基体尺寸和成分、所需的产出能力，以及最终打印产品在经济和技术方面的考量。制备低成本打印电子产品最有前途的两种方法包括喷墨打印和凹版印刷。喷墨打印是一种众所周知的技术，它采用多个液滴分配器将独个液滴沉积在基体上形成图案[52-55]。凹版印刷[56-58]是将墨水沉积在带有蚀刻图案的圆柱体上，在基体上滚动圆柱体，从而将圆柱体上的图案转移到基体上其适用于高产出能力的卷式加工。除此之外，还有许多打印电子产品的方法，包括丝网印刷[59-60]、苯胺印刷[61-62]、胶版印刷[63]，这些方法用来制备太阳能电池、有机发光二极管（Organic Light Emitting Diode，OLED）以及无线射频识别标签[39]。

有机和无机材料都可以以墨汁的形式打印来制备导体、半导体、电介质或绝缘体。这些墨汁材料必须以液体、溶液、分散液或悬浮液的方式存在[64]。

有机墨汁材料包括共轭聚合物[65]或具有导电、半导体、电致发光、光电及其他可用于打印电子产品的小分子物质。这些商业化的有机物[66-69]有不同的配方，并且已经应用于喷墨印刷[70]、凹版印刷[71]、苯胺印刷[72]、丝网印刷[73]、胶版印刷[74]。有机电子产品已在有机发光二极管中得到商业化应用。有机分子物质也被用在液晶显示器中[75]。目前已有一些优秀的综述和书籍介绍有机电子产品[76-83]。尽管有机材料具有某些优异的性能，如机械灵活性和性能可调性（通过改变化学成分，如有机发光二极管的光色）[84]，但是它们的电载荷移动性很差[65]，因此其电性能比传统的硅基电子产品差。此外，有机材料易氧化[85]，这限制了使用这些材料制造的设备的寿命。

无机墨汁材料，比如金属或半导体微米、纳米颗粒的分散液，包括银和硅[86]，也可以用于打印。银和金颗粒可以采用喷墨打印[87,88]、苯胺印刷[89]、胶版印刷[90]来沉积。沉积后，这些颗粒需要采用传统的热烧结（通常温度大于200℃[91]）、激光烧结[92-93]、闪光曝光或者微波烧结[94]以形成稳定的导电结构。获得的烧结结构通常不能达到与块体材料相匹配的电性能，但是采用这些技术可使沉积相对容易实现。

近来，打印碳纳米管[95-99]、石墨烯[100-104]逐渐引起人们的关注，因为它们拥有显著的电性能。这些材料可以作为导体或半导体，但是在大尺度上制备、净化以及图案化处理这些材料面临很大挑战。目前已有一些优秀的综述和书籍介绍碳基电子材料[98,105-112]。

本节中介绍的许多技术，例如凹版印刷，不能直接应用于3D打印来制备3D构件，因为它们不是数字化的技术（也就是，它们不能按需要的任意图案分配墨水）。此外，本章讨论的大部分方法只能用于2D基体，比如塑料薄膜、薄片和纸片，不能用于复杂、非平面或3D基体的3D打印。因此，我们只集中讨论打印电子产品技术中可数字化的方法（即直写技术，例如喷墨打印），因为它们具有适用于3D打印的潜力。

8.5 电子产品的直写技术

直写技术[2,3,12,113]是打印电子产品技术的一个分支，其通过在基体表面数字化定义的位置上精确沉积功能或结构材料，从而形成简单的2D或复杂的保形（3D）结构。这些位置由电脑控制平移台决定，通过移动图案产生装置，例如墨水喷嘴或激光直写光学器件，制造结构成分可控的材料。直写技术弥补了传统制造技术（如光刻法），在某些情况下的应用，例如需要快速周转或图案重复的场合，以降低环境影响[38]，实现保形图案化，以及对复杂组件、电路和配件的建模[114]。

直写方法可以用于导电和不导电材料[2,7,10,12,115-119]，包括前面介绍的多种材料。直写不需要传统电子产品制备所需的昂贵的工具、模具和光刻掩膜，因而成为一种低成本、便于消费者使用的加工方法。总之，直写技术有以下特点：

1）直写打印的特征精度约为0.1~250μm。

2）直写技术适用于多种类型的材料，包括金属、陶瓷、聚合物以及生物材料，例如细胞。这些材料可以是粉末、浆糊或悬浮液，这取决于采用的打印技术。

3）直写可以直接打印无源元件，如导体、电阻、电感和电介质。

4）直写可以提高电子元器件的可靠性，因为不需要采用钎焊来连接电路。

5）直写可以在各种基体上直接打印，包括柔性表面，例如纸和塑料。

6）因为直写可按需求沉积材料，所以它可产生最小的浪费及较小的环境影响。它同样可显著降低重量、成本、空间和存货储备。

7）与传统的减法加工相比，直写的步骤较少，因此可减少原型设计时间，对生命周期短的产品（例如电子产品）有利。

8）直写允许前端创新（因为减少了周转时间）和设计修改的后台处理，因此可以将产品投放到市场的时间从周减少到天。

9）特殊组件可以随时小批量制造，而不需要大批量生产装备和资金投入。

尽管直写技术有许多优点，但如果将其用于在3D物体内部或表面打印电子产品，则还存在一些主要的技术难点。

8.6 为什么直写技术不能容易地转换为3D打印

3D打印是基于逐层沉积和堆叠材料的方法。因此，作为一种在2D上打印电子产品的方法，直写技术似乎可以作为3D打印过程的一部分，用于层层沉积电子材料。直写技术有以下几个限制使得其在转换成3D打印电子产品技术时面临一定的挑战：

1）电子产品由多种材料组成，因此在配发材料时需要多个喷嘴。每种材料可能有不同的加工要求。

2）直写的最小特征尺寸比光刻法低4~5个数量级（见图8-4）[43]，因此不能生产与传统电子产品一样精密的电路。

3）直写技术要求流质的墨汁，分配时可以控制其黏性、表面张力和固体含量。无机或金属墨汁的分配具有堵塞的倾向，从而造成基体表面非均匀沉积。

4）直写墨水通常含有溶剂和添加剂，而这些溶剂和添加剂需要时间来干燥，因而会降低加工速度。这些溶剂可能与基体产生不利的相互作用，并且墨水需要调节合适以润湿基体。添加剂可以改善墨水的适印性，但同样也可能影响打印结构的电子功能[66]。

5）直写墨水通常要求热后处理以获得所需的电性能和力学性能，这就限制了墨汁打印的可用基体种类，并且增加了加工步骤。

6）附着到3D打印基体以及外部电路上的直写材料受基质膨胀、表面能和润湿性、粗糙度和相互之间的化学作用等因素的影响。

7）直写图案化处理的电子材料层的厚度通常比3D打印沉积的聚合物层薄，因而导致不相称的长度比例，以及需要直写打印多层才能与3D打印所打印的一层相匹配。

8）直写技术通常不适合制造自支撑或跨越结构。直写打印的结构通常需要基体支撑。

9）直写技术主要用在光滑的2D平面基体上，而3D打印的3D零件通常很粗糙。

10）多功能材料通常具有不同的物理性能。例如，具有不同热膨胀系数

的材料可导致应力及最终产生分层。

11）直写打印的3D多层单一材料的特征质量无法保证，因为其受各种因素的影响，例如不稳定的打印头温度或未凝固的前一层可能造成的拖尾效应等。

8.7 在3D零件中生成电子产品的方法分类

到目前为止，本章着重解释了为什么现有的制备电子产品的方法不能轻易地转变为3D打印的原因。这些挑战促使人们将3D零件中融入电子产品的方法分为以下三类：

1）复合芯片内置法：8.3节中已经提到传统的电子产品加工方法可以制备复杂的电路，但其加工方式不适用于3D打印。因此，这种方法先是采用高产出、高精度的加工方法单独制备电子产品，然后再将这些电子产品（这些电子产品通常都是现成的、商业化的）内置到3D打印的物体中。这种复合方法对打印过程而言是分裂性的，并且背离了3D打印的内涵。但是其具有可为3D零件提供复杂电路的优势。然而，这当中存在着两个挑战：①如何转移电子产品？②如何连接这些电子元器件？

2）表面直写法：这种技术采用直写方法在3D打印的3D构件表面直接打印电子元器件。通常，这类方法面临着比2D基体表面直写要多的挑战。此外，这类方法还必须具备并行或顺序打印多种（两种及以上）材料的能力。

3）自由形态多材料3D打印法：这类技术采用直写技术，可以独立生产真正意义上的、自支撑的3D零件（例如拱形、非平面结构、跨越结构），但由于现有材料的限制，其通常需借助其他方法来制备有用零件。

接下来，将首先简要讨论复合芯片内置法（类别1），然后在本章剩余部分介绍相关的直写技术（类别2和类别3）。

8.7.1 复合芯片内置法（类别1）

1. 贴装

传统的电子产品（如集成电路）常采用与3D打印不兼容的制备方法制备而成，并具备复杂的功能。组装电子产品的一种方法是直接采用现成的元器件并将其组装到3D打印的零件中。尽管这种方法是分裂式的打印方法，并且具有较小的可扩展性，但却是最简单的方法。目前已有部分研究讨论这类技术[15,120-125]。这类方法面临的最主要的挑战是如何找到传统的线连接及钎焊以外的方法来连接3D打印零件中的各个元器件（比如电池、LED、CPU、存储器零

件）。类别 2 中的方法具有采用适应于 3D 打印的方法来解决这些挑战的潜力。

2. 采用超声波固结嵌入电子结构

超声波固结[126-128]是采用超声波能量沉积金属薄片来制备可能潜在地内含电子结构的金属零件。超声波固结[129]采用超声波发生器，通过施加热、压力与摩擦将每层薄片与基体（或之前的沉积层）以固相方式相连接，如图 8-5 所示[130,131]。连接后，可以采用三轴数控铣床将每层铣出所需形状。

大部分通过传统 3D 打印技术制备的金属零件采用粉床熔合（Powder Bed Fusion，PBF）加工。PBF 通过烧结金属粉末形成连贯的立体结构[132]。这些加工过程需要很高的加工温度，而大多数的电子元器件无法承受高温。超声波固结可以在低温下制备出具有高尺寸精度和低表面粗糙度的复杂金属零件，而不需要高温烧结。超声波固结可以在不同温度下进行，通常为室温至 200℃。150℃是常采用的温度，与其他金属加工方法相比，属于相对较低的温度[132]。此外，粉床熔合加工通常需要在惰性环境下进行，以避免粉末爆炸或产生不利的氧化反应[132]。而超声波固结不需要惰性环境。因为超声波固结不涉及熔化/烧结，所以，与其他方法相比，超声波固结具有较小的尺寸误差，这类误差通常由高温加工引起的收缩、残余应力及变形导致[133]。

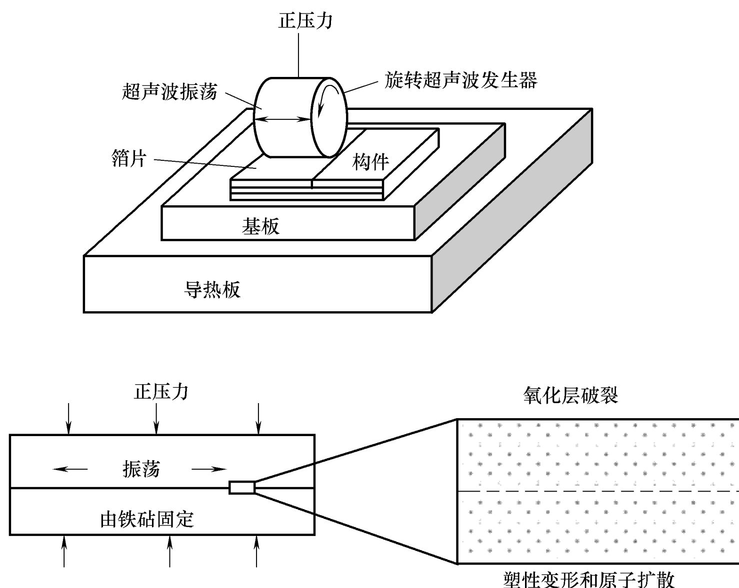


图 8-5　超声波固结示意图

（改编自：Obielodan，J. O. et al.，*J. Mater. Process Technol.*，211，988-995，2011）

电子元器件可以直接制备成固体金属结构（采用直写技术）[126]，然后整体嵌入而形成内置结构（采用超声波固结）[134]。尽管这两个过程通常分开进行，但原则上可以把直写喷头合并到超声波固结设备中，从而可以避免在设备之间移动零件。超声波固结可以制备各种具有复杂内部通道的金属零件，由多种材料（工程材料，如碳化硅纤维、Fe、Ni、Cu，以及异种材料组合，如Al/黄铜、Al/不锈钢、Al/Ni）[133,135]组成的物体，以及集成有接线、光纤和传感器的物体。

3. 采用转印法融入电路

转印技术是采用合适的传统制备方法在合适的基体（称为供体基体）上独立制备电子产品，然后将其临时转移到弹性印章上（这个印章有时也称为转移基体——Transfer Substrate，TS），接下来再将它们转移到非传统的受体或装置基体（电子产品最终存在的基体——Device Substrate，DS）上的一种技术。这种技术只转印电子元器件上很薄的一层活性层，其与贴装（见8.7.1.1节）中以块体、成品方式转移相比有很大不同。

图8-6[136]所示为转印法的基本过程。需转印的部分称为印刷层（Printed Layer，PL）。PL实际上不是打印的。相反，它是通过传统的制备方法在供体基体上制备而成的。例如，电子元器件（PL）可以在硅片（供体基体）上制备，然后作为一个薄膜通过弹性印章（TS）被转印到塑料薄片（DS）上。据我们所知，只有少量的工作在研究采用转印技术在3D物体表面或内部沉积电

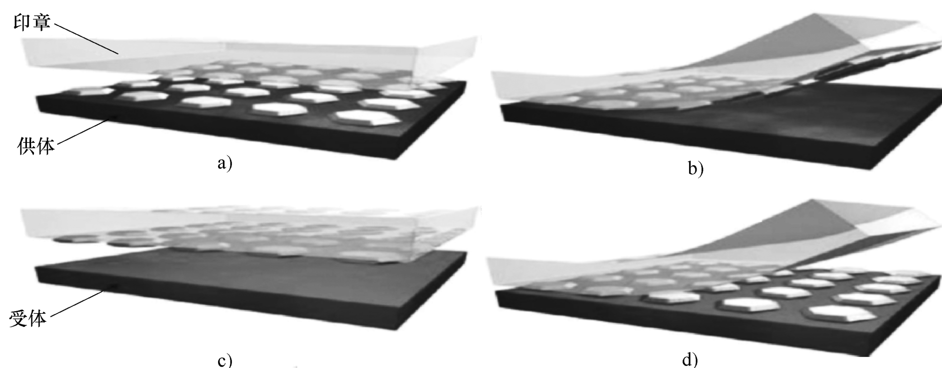


图8-6 转印固体物体的一般过程示意图

a）将印章（TS）层压在供体基体上，然后快速撕开 b）将微结构（PL）从供体基体转移到印章（TS）上 c）将印章（TS）放到另一个基体（DS）上 d）慢慢撕开印章（TS），将微结构（PL）从印章（TS）转移到受体（DS）上

（改编自：Meitl，M. A. et al.，*Nat. Mater.*，5，33-38，2006）

子元器件，但这种方法原则上是可行的。大部分转印技术依赖于在供体基体上制备电路，供体基体可将这些特征转移到临时的聚合物 TS 上[136-140]。转印过程相对较简单，因此可以采用多种材料。

有多种方法可以释放包括经蚀刻削弱的供体基体顶部薄层上的图案化的特征。将 PL 从 TS 转移到 DS 上是通过面接触实现的，这个过程由广义的粘附力主导，这种粘附力主要由范德华相互作用[141-143]造成，同样也受 TS 的黏弹性影响。

将 PL 从一个基体转移到另一个基体需要相异的粘附力。如果 DS/PL 界面的附着功（W_A）大于 TS/PL 界面的附着功，那么在移除 TS 时打印层将留在设备基体上。然而，当 PL 的附着功（W_C）小于打印层与两个基体间的附着功，即 W_C（PL）< W_A（DS/PL）及 W_A（TS/PL）时，那么打印层只有部分被转印。此外，如果在转印过程中，转印基体与设备基体相接触，那么基体之间的附着功必须要小于两个基体的附着功。

为了满足上述要求，通常采用化学表面处理方法。两个表面之间的粘附力可以从动力学上控制，即 TS 从 DS 上剥除的剥除率会影响 PL 的粘附力，这是由 TS 的粘弹性行为引起的。这种方法的缺点在于当采用较软的印章材料时可能导致图案的变形。这种方法与平行贴装技术[144-147]类似，适用于非常薄的、脆性的设备零件，并且这类方法一开始是为操作硅晶体管开发的。

4. 激光辅助转移

也可以采用激光辅助转移技术将电子材料从供体薄膜上转印到设备基体上。激光作为精确的热源可以对基体进行局部加热至高温，因此高功率激光可以辅助转印[148-152]。供体薄膜由以下几部分组成：激光透明衬底（例如聚苯乙烯、聚醋酸乙烯酯或聚乙烯），对一定波长的激光具有高光吸收率的聚合物薄膜，以及物理气相沉积而成的金属薄层（例如镍、金、银等）。

这种转移方法的基本原理如图 8-7 所示[148]。在激光的辐照下，吸收层受热蒸发，推动金属复合物喷向接收基体。当薄膜到达基体时，其与基体形成冷焊或压焊连接。

这种方法可以将多种电子材料转移到供体薄膜上，从而制备微电子产品，如无源器件、导体和电池。由于商业激光系统具有较小的光斑尺寸和较高的能量，因此这种技术可制备的特征尺寸在 25μm 量级。这类方法的优势在于可以转印高质量的电子材料到目标基体上而不需要加热基体。但是，它要求昂贵的光学器件以及控制系统，以保证薄带与目标基体之间具有合适的间隙。

5. 转移零件间的连接

本节中介绍的技术可以放置或转移电子元器件到目标基体上，但这些元器

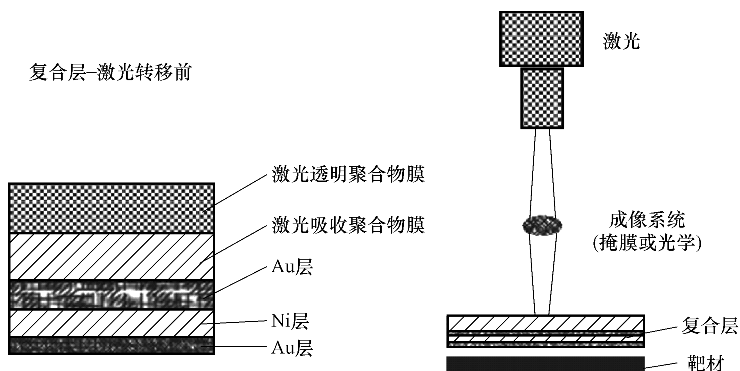


图 8-7　激光辅助转移示意图

（改编自：Zhang，J. et al.，In *Direct-Write Technol. Rapid Prototyp.*，Piqué，A.，33-54，Academic Press，2002. http：//www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780121742317500543）

件仍需相互连接。下一节中讨论的直写技术原则上可以用来连接分散的元器件。

8.7.2　表面直写法（类别 2）

一种在 3D 构件中制造电子产品的方法是：首先利用 3D 打印技术制作零件（一般由塑料或陶瓷组成），然后再利用直写技术将电路元件打印或图案化处理在这些零件的表面。这种 3D 打印技术和直写技术的组合方法采用直接集成式打印电子产品的形式，可制作任意复杂形式的多功能 3D 结构，在追求制造技术的性价比时具有独特的优势。直写技术大体可分为两类，一类是经一次沉积步骤即可直接获得功能性材料的技术，另一类是为了得到可控且可重复的特定性能的材料，在沉积后紧接着进行后续处理（如低/高温处理）的技术。直写技术一般根据其沉积机制分类，图 8-8 所示为不同种类直写技术的分类[2]。

在此仅讨论用于电子产品制造的直写技术。每种直写技术根据打印精度、打印速度、3D 和多种材料适用性、操作环境（气体要求、压力和温度）以及最终可建立的结构形式而不同。它们的共同点是都依赖于高质量的初始材料，这些特定的材料需具有诸如黏性、密度、流动性、表面张力、表面湿度、平均粒子形状、尺寸和分布、热膨胀系数、固相浓度和多孔性等特定的化学或是物理性能。这些材料的选择必须基于一定的化学和工艺因素，如溶剂和粘结剂的移除、反应活性、化学兼容性、应力扩展性、合成速率以及直写过程所用的工

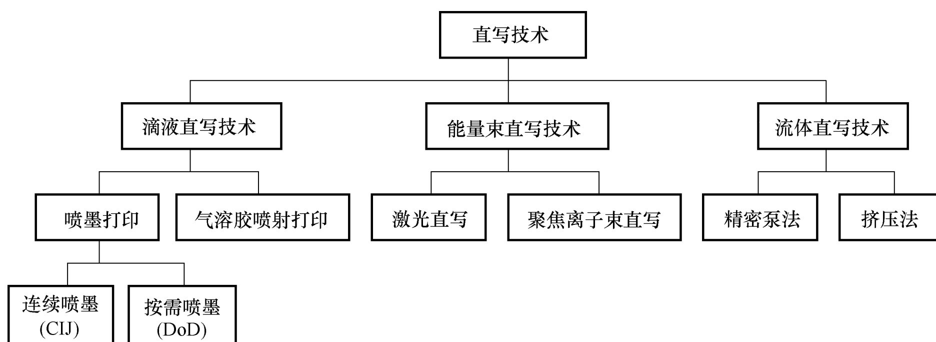


图 8-8 表面直写技术分类

（改编自 Hon，K. K. B. et al，*CIRP Ann-Manuf. Technol*，57，601-620，2008）

具等。

浆糊或油墨类初始材料可由粉体材料、纳米粉体材料、片状材料、表面涂覆材料、有机原料、粘结剂、媒介物、溶剂、分散剂和表面活性剂等组成。在诸如塑料、纸张和纤维织物等低温柔性基底上制作各种无源电子元器件时，这些材料可被用作导体[153-154]（以银、金、钯、铜及合金为基体）、电阻[155-156]（以厚膜聚合物和氧化钌为基体）以及绝缘体[157-158]。表面直写技术正在飞速发展，而目前为止并没有一种涵盖所有相关技术的参考资料。在此我们将简要地介绍与此最为相关的技术，并为读者提供额外所需的一些资料。

1. 滴液直写技术

滴液直写技术主要由喷墨打印和气溶胶喷射打印两种技术组成。

（1）喷墨打印

1）工艺过程。喷墨直写[6,12,54,132,159,160]是一种十分先进的打印技术。它是一种基于液滴的技术，该技术通过热能或压电驱动，将液体材料通过单喷嘴或复合喷嘴精确地喷涂在材料所需的位置。为此，喷涂材料必须是一种具有特定物理性能的液体，这些物理性能包括黏性、表面张力和密度。喷墨打印由于其低成本、高速率和非接触式加工等特点而广受关注。喷墨打印技术主要分为连续喷墨打印和按需喷墨打印两种。连续喷墨打印时，蓄墨池受压，以保证液体材料连续不断地经喷嘴流出。由喷嘴口流出的液体材料，根据压电传感器产生的波形，分解成单个同样大小的液滴单元。按需喷墨时，采用电加热器加热挥发性油墨或在打印头安装压电材料的方法控制液滴由喷嘴的喷射。两种方法都是通过控制所需压力差来根据需求分配液滴。热能和压电技术是按需喷墨打印最常用的方法，液滴的喷射也可以通过静电和声学驱动等其他方法控制[161]。不管是连续喷墨还是按需喷墨，在液滴接触基底时都需经过四个阶

段[162]（即运动、扩散、缓解、湿化），这四个阶段随时间变化并由惯性、黏性和表面张力等物理驱动力控制。在接触的早期阶段，由惯性主导，黏性影响力较小。接触之后，毛细作用（表面张力）的影响变得更为显著。因此，在设计新的喷墨打印设备时，需要综合考虑这些因素。

2）材料、打印速度和精度。喷墨系统一般适用于具有低界面张力[6,163-167]（约0.02N/m）的低黏性材料（黏性系数超过100mPa·s）。许多种材料适用于喷墨打印，其中包括金属颗粒悬浊液（如金、银、铜、铝）、陶瓷颗粒悬浊液、光电材料（如环氧树脂）、焊料和有机金属。由于喷墨打印是一种非接触式的沉积方法，它适用于包括金属、陶瓷、聚合物和硅在内的多种基体材料。采用单喷嘴时，喷墨打印的体积喷液速度一般可达到0.3mm^3/s（按需喷墨打印）和60mm^3/s（连续喷墨打印）[2,113,168]。喷液速度的提高可通过采用阵列式喷嘴实现。喷墨打印直写技术的分辨率由其液滴尺寸来衡量，连续喷墨打印液滴尺寸在0.02～1mm之间，按需喷墨打印液滴尺寸在15～200μm之间[2,113,132,169]。

3）喷墨打印在电子工业中的应用。喷墨打印直写技术被应用于电子制造领域的历史可以追溯至1980年。随着技术的发展，喷墨打印直写技术近几年来被用于电子产品的印刷[55,170-176]，其中包括光伏元件、晶体管、有机发光二极管、无线射频识别器、微电子机械系统。比如在显示面板的制造过程中[179,180]，按需喷墨打印方法可用于有机发光聚合物[70]和荧光剂、钎焊凸点[177,178]、垫片凸点、电子连接器和粘结密封线的印刷。连续喷墨打印、按需喷墨打印直写技术都被用于直径从几十到几百微米的焊接凸点的印刷，可印刷成连续的线或轨道，或者间断的球体或点，如图8-9所示[177]。图8-10[181]所示为一款静电转缸发动机光学显微图，其电极由五层每条印刷线宽度为100μm的银质纳米颗粒油墨打印而成，整个设备的直径为25mm。利用纳米金属颗粒的混合液作为核壳分散体，喷墨打印技术也可以将无线射频识别天线印刷在照片纸上[182]。

4）技术难点。喷墨打印的四个阶段是一个动态过程，如何利用调整诸如冲击速率和初始液滴直径等工艺参数的方法得到性能一致的打印结构是喷墨打印的主要技术难点。液滴的形成也会受到惯性、黏性和表面张力的影响[166]。例如，当冲击速率过大而液体表面张力和黏性过小时，会引起液滴尺寸过大，进而造成打印过程中的不良飞溅。因此，很有必要对这些参数进行详细的研究[162,183]。四个阶段控制得当，可以得到性能一致的连续喷墨/按需喷墨，否则只能是两种工艺过程的混合产品，这将直接影响打印结构的质量。

金属颗粒浓度越高，金属的电导率越高。然而随着金属颗粒浓度的增高，油墨黏性也会增大，进而造成喷墨困难[164]。一般情况下金属成分占油墨质量

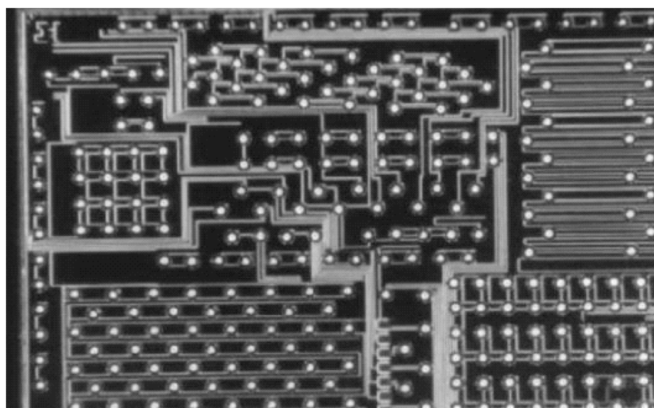


图 8-9　采用按需喷墨打印技术在集成电路测试基底上打印的焊接凸点（直径 70μm）
（改编自：Hayes，D. J. et al.，*MicroJet Printing of Solder and Polymers for Multi-Chip Modules and Chip-Scale Packages*）

的 30%~40%，有时可达 50% 以上。金属成分过高，意味着油墨中将含有很多小尺寸颗粒，这些小颗粒聚集在一起，会对喷墨打印过程的稳定性产生影响。通过提高温度熔化金属的方法，喷墨打印也可以将块状金属以液态形式直接印刷。块状金属熔点高，熔化后表面张力大且易于氧化，容易损坏压电传感器，给打印头的设计提出了更高的要求。这些问题可以采取更换驱动方式的方法来避免，如按需喷墨打印中采用直接气动顶出的方式[184]。金属颗粒只要与合适的活性液体构成悬浊液，即可通过喷墨打印工艺打印，用于结构件和电器设备中。在这些应用中，小颗粒的存在会使悬浊液更加稳定（小颗粒不会沉积），进而降低了打印机头喷嘴堵塞的概率。除此之外，小颗粒具有高的表面积体积比，因而降低了其后续热处理的烧结温度[153,181]。纳米颗粒金属墨汁（如银、铜、铝、镍）悬浊液中的溶剂不会挥发，反而会固化成粘结剂，因此它的电导率要比块状金属墨汁

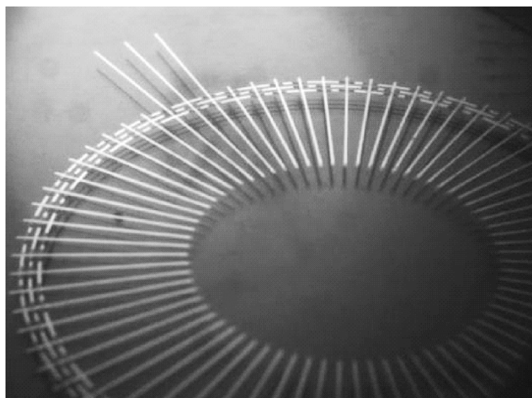


图 8-10　采用喷墨打印制作的静电转缸发动机光学显微图
（改编自：Fuller，S. B. et al.，*J. Microelectromechanical Syst.*，11，54-60，2002）

低[37]。8.6 节讲述了其他的技术难点。

（2）气溶胶喷射打印

1）工艺过程。顾名思义，气溶胶喷射打印就是将由扩散在液体中的小液滴组成的油墨以喷雾的方式打印出来的技术。图 8-11 所示是气溶胶喷射打印系统原理图[2]。

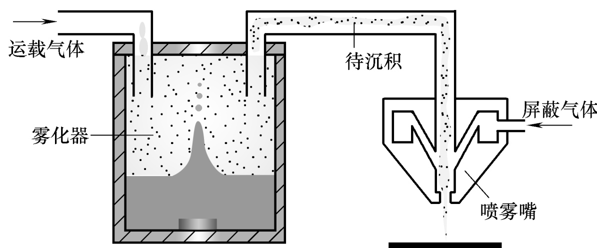


图 8-11　气溶胶喷射打印系统原理图

（改编自：Hon，K. K. B. et al.，*CIRP Ann. -Manuf. Technol.*，57，601-620，2008）

气溶胶喷射打印系统包括雾化器和打印机头两个主要零件。雾化器是一个超声或气动装置，用于制造液滴材料的稠密蒸气（薄雾）。运载气体，如氮气，流经雾化器并将雾化后的薄雾输送至打印机头。最终环形薄雾通过打印机头的喷嘴在基底上成型。由于打印机头可以安装在五轴定位装置上以保证与基底轮廓保持一个固定而又紧密的距离（一般在 1~5mm 之间）[113]，所以气溶胶喷射打印特别适合于 3D 应用。除此之外，气溶胶中含有大量的显微液滴，这些液滴在屏蔽气体的作用下聚集在一起，可以印刷形成宽度仅为 10μm 的线[185]，因此气溶胶喷射打印可以获得较精细的特征，即可以在不平坦的表面上随表面形状轻松沉积。

2）材料、打印速度和精度。通过采用各种工艺材料和防堵塞的喷嘴，气溶胶喷射打印技术可以得到高分辨率特征的产品，这是喷墨打印技术难以做到的。除此之外，气溶胶喷射打印系统可以处理从 0.001~2.5Pa·s 的宽黏性范围的材料[186]，这使得气溶胶喷射打印适用于打印包括金属、合金、高分子聚合物、粘结剂和有机电子在内的多种材料。单喷嘴条件下，气溶胶喷射打印系统的沉积速度在 0.25mm^3/s 左右。通过采用喷嘴阵列的方法，沉积速度可以成倍增加。喷雾打印的分辨率一般由线宽衡量。在 0.01~5μm 的厚度范围内，喷雾打印可得到的 10~150μm 的线宽[2,185,186]。

3）气溶胶喷射打印在电子工业中的应用。气溶胶喷射打印技术广泛地应用于利用金、银或其他纳米颗粒墨体来打印导电迹线。导体的制备可通过先打印籽晶层，然后在其上进行化学镀而得到[187]。采用打印高分子厚膜贴的方法

可得到嵌入式电阻器。图 8-12 所示为采用气溶胶喷射打印技术制造的银应变测量传感器[188]。对于具有大表面轮廓的 3D 平面，气溶胶喷射系统可利用三轴打印装置打印，如图 8-13 所示[186]。

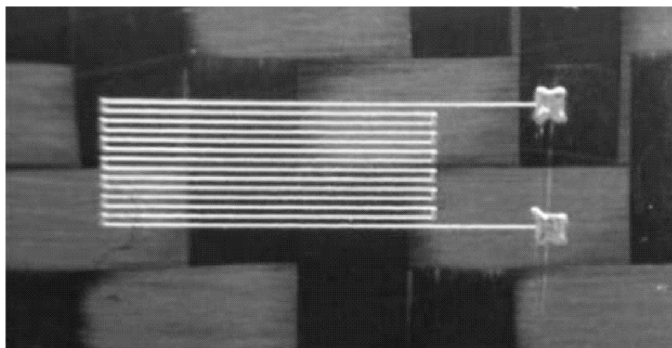


图 8-12　采用气溶胶喷射打印技术在碳纤维复合材料上制造的银应变测量传感器

（由 Optomec，Inc. 提供；改编自：Hedges，M. & Marin，A. B.，3D aerosol jet® printing-adding electronics functionality to RP/RM，In *Proc DDMC* 2012 *Conf*，Berlin，Germany，2012. http：//aerosoljet.com/downloads/Optomec_ NEOTECH_ DDMC_ 3D_ Aerosol_ Jet_ Printing. pdf）

4）技术难点。气溶胶喷射打印技术要求油墨必须能够形成气溶胶，这势必限制了该技术适用的材料范围。对于具有高热膨胀系数的基底，油墨与基底材料之间的热失配会导致打印的金属电路材料开裂或分层。这也是所有复合功能打印工艺需要克服的技术难点。粗糙多孔的表面会严重影响油墨的沉积过程，这主要是因为这些表面具有相对高的表面能，难以形成干净而又性能一致的沉积物。表面粗糙度远大于油墨的厚度时，会导致打印线路质量的降低，此时这种影响会变得更加严重。这个问题

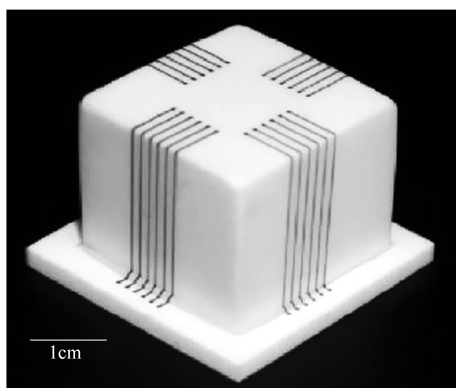


图 8-13　在铝块上印刷的 3D 银质连接器（线宽 150μm）

（由 Optomec，InC. 提供；改编自：King，B. & Renn，M.，Aerosol jet® direct write printing for mil-aero electronic applications. In *Palo Alto Colloq. Lockheed Martin*，2009. http：//www. optomec. com/downloads/Optomec_ Aerosol_ Jet_ Direct_ Write_ Printing_ for_ Mil_ Aero_ Electronic_ Apps. pdf）

可以通过对粗糙的电路打印区域进行预先机械加工的方法避免，不过这当然会增加额外的工艺步骤。

2. 能量束直写技术

能量束直写技术是指所有的利用高能量激光、离子、电子束能源[148-152,189]将各种电子级材料沉积在基底上的工艺。这些能源可精确地将基底的局部区域加热至高温，以供材料的烧结和固化，而不会引起基底的熔化。由于商业激光系统光斑尺寸小、能量集中，能量束直写技术产品的特征尺寸可达 25μm 级。根据用于直写技术的能量束来源，能量束直写技术可分为两大类：第一类是激光直写技术（Laser DW，LDW），顾名思义就是利用激光作为能源；第二类是利用离子体为能源的聚焦离子束（Focused Ion Beam，FIB）直写技术（在类别 3 中介绍）。尽管有很多不同种类的能量束直写技术，但是没有一种技术被用于 3D 电子器件的制造。这主要是因为较高的加工温度很容易影响周围的电子回路。这个缺点同时也限制了沉积过程中能使用的材料和基底。

激光直写技术介绍如下。

1）工艺过程。激光直写技术可以利用激光束制作带有高精度的、自支撑特征件的、复杂的 3D 结构，而不需要昂贵的防护罩或平板印刷法。激光直写技术[9,190-202]利用包括薄膜固合[203,204]、激光化学气相沉积（Laser Chemical Vapor Deposition，LCVD）[199]、激光烧蚀[193,194]、激光强化电镀（Laser-Enhanced Electroless Plating，LEEP）[205,206]、激光诱导顺向迁移[207,208]及逆向迁移（Laser-Induced Backward Transfer，LIBT）[209]、激光制导直写[12]、流体制导直写（Flow-Guided DW，FGDW）[12]、矩阵脉冲激光蒸发直写[195-196]、双/多光子聚合技术（Two/Multi-Photon Polymerization，MPP）[191,201]和选择性激光烧结[9,197,198]方法在内的气相沉积、烧蚀、选择性烧结或化学反应等工艺制作具有各种图案特征的材料。所有这些技术都是利用激光局部加热的方法改性、沉积或移除材料。

2）材料、打印速度和分辨率。每一种技术对激光打印工具和待加工材料的物化特性的要求不同。和前面介绍的几种方法一样，激光直写技术广泛地用于包括金属、陶瓷、高分子聚合物、半导体和复合材料在内的各种材料。分辨率和印刷速度因不同的方法和初始加工过程中用到的材料不同而各有差异。除了刻蚀方法之外，大多数的其他激光打印技术能够依据其自身特点制作出分辨率媲美于各种喷墨技术的复杂自支撑 3D 结构[191,210]。

3）激光直写技术在电子工业中的应用。从 1980 年开始，激光直写技术就开始用于制作微电子电路的 1D、2D 结构。到了 1990 年，激光直写技术已被用于制作光子晶体和微电子机械系统应用中的 3D 特征结构。最近，这些技术

开始用于包括微型电容器、连接器、荧光显示器、共面晶体管和电阻器在内的各类器件。图 8-14 所示为一种利用接触传递技术制作的螺旋电感[36]。接触传递是矩阵脉冲激光蒸发直写技术的一个衍生技术。该技术将材料混合在一起后，涂敷在一个透明柔性衬底膜上，再经低温（一般低于 100℃）烘干成一个干的柔性薄带，薄带以保形的方式被真空吸附在接收基底上。经过激光照射，薄带脱离基底，材料被保留在激光照射区域的基底上。

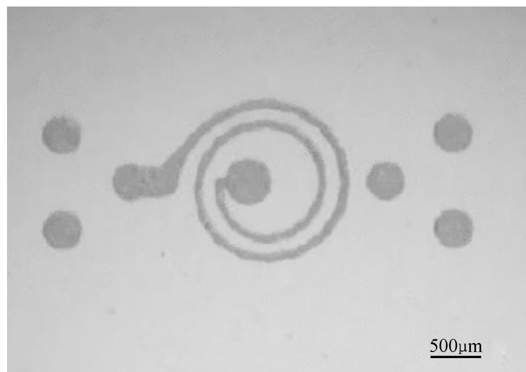


图 8-14 通过接触传递技术制作的螺旋电感照片（矩阵脉冲激光蒸发直写衍生技术）
（改编自：Zhang，C. et al.，*Microelectron. Eng.*，70，41-49，2003）

4）技术难点。大部分的激光直写技术都受限于挥发性的有机金属或无机材料的缺乏、沉积材料的污染以及对昂贵的专业反应室、真空设备和激光设备的需求。即使采用激光合成方法，加工温度（≤400℃）也决定了该技术，即使在激光烧结的帮助下，也不适于制造用于具有最先进电子特性的终端设备上的高质量晶体材料。直写技术中，粉体材料出现的气孔会严重影响电子特性，因为它可以极大地降低等效介电常数，降低的程度几乎可达一个数量级[211]。同时，在气相沉积中，相比于块状材料，沉积物的形态和导电性一般比较差。材料与基底的粘结效果不好并且难以控制。

3. 流体直写技术

流体直写技术通过采用泵、气压或挤压等方式得到一定的机械压力，在机械压力的控制下在注射头处得到精确的微流体，这些流体在注射头和基底之间形成连续的油墨流、糊浆流或料浆流。因为直写注射头的机动性能好，可在不同方向执行操作并可加工大量的材料，所以挤压系统会被优先选作与 3D 打印装置配套使用。流体直写技术包括两个主要方法：精密泵法和挤压法。

（1）精密泵法

1）工艺过程。精密泵是一种与由 nScrypt 公司开发的、被称为智能泵的新

型泵装配在一起的直写打印工具[212]。它是基于 Sciperio 公司的微流体直写技术，这种技术最早于 2002 年通过美国国防部高级研究计划局（Defense Advanced Research Projects Agency，DARPA）的 MICE（Mesoscopic Integrated Conformal Electronics）计划得到发展。打印过程最初通过阀门的开启使材料通过打印机头流出并在基底上成型。阀门收回时打印停止，材料被吸入打印机喷嘴，这不仅保证了打印过程的清洁，也确保了打印结构特征的精确性。

2）材料、打印速度和精度。精密泵可以打印体积小至 20pL、黏度在 1~10^6mPa·s 的材料，这大大增加了精密泵直写打印技术材料的适用性和打印结构的多样性。根据打印材料和应用的不同，精密泵直写打印技术的最大印刷速度在 0.1~300mm/s 之间。其分辨率通过打印线宽衡量，根据打印材料和打印机头陶瓷尖端孔口直径的不同，线宽在 0.025~3mm 之间。

3）精密泵直写打印技术在电子工业中的应用。精密泵直写打印技术广泛地应用于导体、电阻、光学元件、粘结剂、密封剂、玻璃料、焊料、胶囊密封材料、接合引线、底部填充、覆晶凸块植球以及微电子机械系统等领域。该系统可在极度不平整的表面上打印三维结构。图 8-15 所示是一个精密泵直写打印技术在非保形打印方面的应用实例[212]。

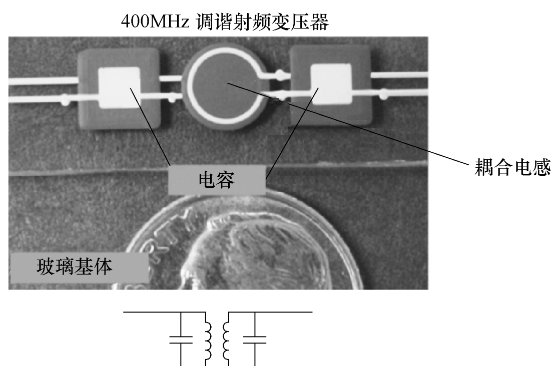


图 8-15 精密泵直写打印技术制造的射频设备中，在不平整表面上打印的电容和耦合电感
（改编自 Li，B. et al.，Robust direct-write dispensing tool and solutions for micro/meso-scale manufacturing and packaging，In *ASME* 2007 *Int. Manuf. Sci. Eng. Conf.*，715-721，American Society of Mechanical Engineers，2007. http：//proceedings. asmedigitalcollection. asme. org/proceeding. aspx？ articleid = 1598546）

4）技术难点。精密泵直写打印技术所得到的线宽直接取决于打印材料和打印机头喷嘴直径，而打印材料一般为悬浊液或糊状物。一般情况下，最小线宽是糊状物中颗粒平均尺寸的十倍以上[213]。其次，在恒定的实际泵压下流体

流速易受打印高度（基底与打印机头尖端的距离）的影响。因此为了保证打印线宽、一致性和准确性，打印高度必须设定为定值。为了保证打印高度为一恒定值，需要通过激光扫描基底，然后根据测得的表面高度变量动态地调整打印工具的 *Z* 轴高度。

（2）挤压法

1）加工过程。在这种方法中，可流动的材料或油墨一般以液体、微粒悬浊液或熔化的聚合物纤维的形式存在，打印过程中这些流体材料或油墨注入与打印机头相连接的注射器中，中间过程由计算机控制并最终得到具有特定的结构型式和组成成分的材料。根据沉积过程中用到的材料的不同，包括机器人沉积[214]、3D 打印[215]、熔融沉积成型[216,217]、曲面层熔融沉积成型（Curred-Layer FDM，CLFDM）[218]和微型笔直写[219]在内的方法均可用于 3D 图案化处理材料。

2）材料、打印速度和精度。挤压式直写打印系统可打印黏度为 5000Pa·S 的流体化的材料，最常用于打印含有金属颗粒或层片的金属基油墨，这些金属颗粒或层片溶解在挥发性溶剂中，溶剂会在印刷后蒸发。金或银是最常用的金属，因为它们不易氧化。比较便宜的碳基油墨也适用于挤压式直写打印系统，尽管其导电性不如金属基油墨的导电性好。典型的打印速度在 300mm/s 左右，根据直写打印中用到的技术不同，以线宽为基准的分辨率在 0.05～2.5mm 之间波动。

3）挤压式直写打印在电子工业中的应用。挤压式直写打印技术可用于在 3D 打印的基底上制作功能电子产品，包括嵌入式、穿戴式和保形式电子产品[220]、电池[221]和离散式电子产品[125]。这些电子产品也可打印在诸如纸张[222]等柔性基底上构成功能电子组件[223]，如热变色显示器[224]、一次性无线射频识别标签[225,226]、细胞膜电池[227]等。

图 8-16 所示为在玻璃基底上通过挤压液态金属方法制作的传导式应变测量仪[117]。由于金属处于液态形态，应变测量仪可以直写打印并密封在弹性基底上，如聚二甲基硅氧烷（PDMS），进而得到可伸缩的电子产品。

4）技术难点。在挤压式直写打印技术应用中，油墨中金属的含量是决定性因素。金属含量越高，颗粒越紧密，得到的产品导电性越好。然而，随着金属含量的增加，油墨黏性也会增大，导致印刷需要更大的压力。较高的金属颗粒含量也会导致打印机头喷嘴阻塞，进而限制了最小特征尺寸。因此选用较大直径的喷嘴是一种折中的方法，虽然可以减少喷嘴的阻塞，但是可获得的最小特征尺寸会相应增大。打印质量也会受到其他一些因素的影响，如 8.6 节中列出的表面能、油墨成分、粗糙度和基底的润湿性等。除此之外，由于多功能复合电子产品带有非保形几何形状，这些设备的制造也是一个技术难点。

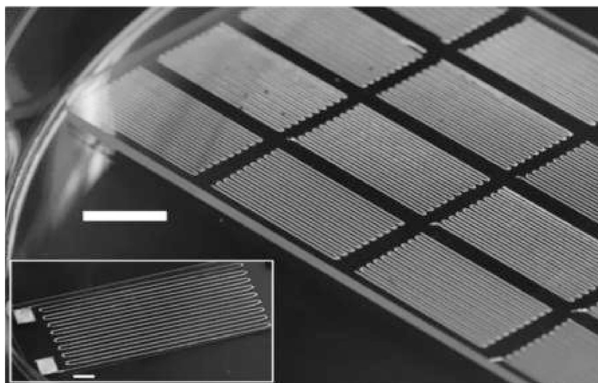


图 8-16　在玻璃基底上打印的镓铟基并联应变测量设备

注：这些图案选用 119μm 直径内置喷嘴打印。图片显示的是在玻璃基底上大规模直写打印应变测量仪。比例尺长度为 5mm。设备和衬底选用 379μm 直径内置喷嘴打印。

（改编自：Boley，J. W. et al.，*Adv. Funct. Mater.*，2014. doi：10. 1002/adfm. 201303220）

8. 7. 3　自由形态多材料 3D 打印方法（类别 3）

自由形态多材料 3D 打印可以制备具有电子功能的独立的非平面结构。这类技术大部分是受直写挤压技术的启发。采用墨水形成的非平面结构可将类别 3 与类别 2 进行区分。获得的结构（通常是金属）可以包裹在不同的材料中，例如聚合物、弹性体或陶瓷，以制备功能电子产品。

1. 全方位打印

（1）加工过程　胶装悬浮液（例如银纳米颗粒悬浮在水中）从喷头中挤出[10,116,221,228-232]。由于墨汁的剪切屈服流变性，材料只有在受剪切时才能流出，并且墨汁的流变性能使得打印结构稳定。因此，这个过程可以产生力学上稳定的非平面结构。随着溶液（例如水）的蒸发，结构变得更加稳定。随着粒子的移动、相互靠近，结构具有导电性，但最终仍需烧蚀来提高导电性，以达到与块体金属相近的导电性。

金属 3D 结构可以在大气环境下通过电沉积[233]直写纯铜或铂，以制备高密度、高质量、复杂的微米及纳米级金属结构，如连接线。电沉积采用含有电解质的微量吸液管和微喷嘴作为工具。电沉积从基体表面上的喷嘴和基体表面之间的弯月面开始，过程通过在微量滴液管内的电解质和基体表面之间施加适当的电势来实现。

（2）材料、打印速度和精度　由连续固体组成，具有高的高宽比（如平

行壁面）或带有在基本层上有跨度的自支撑结构的 3D 结构可以通过控制墨汁成分、流变行为和打印参数制备而成。这种新兴技术采用配制的墨汁，这些墨汁通常是剪切稀化的浓缩胶态悬浮液或凝胶[10,116,234-238]，可挥发有机/聚合物熔体[10,238-242]，复合材料[10,243-245]，聚合电解质[10,239,241,246-248]，以及溶胶凝胶[249,250]等悬浮或溶解在液体中，或者通过加热可生成具有适宜流变行为的稳定均匀的墨水。墨水的重要流变参数包括表观黏度、剪切和压缩下的屈服应力、黏弹特性（即剪切损失和弹性模数），这些参数需根据特定的直写技术要求制定。直写速度通常由选定的直写方法确定。带有丝状特征的 3D 周期性结构的直写尺寸在几百个微米（约 250μm）到亚微米级（约 0. 1μm）。

（3）全方位打印在电子产品中的应用　全方位结构可以用来线连接易碎的 3D 设备[116,251]、跨越式天线[228]、电池[221]和太阳能电池连接线[116,252]，以及 LED 阵。这些结构同样也可以作为功能复合材料[253]、微流控网络[240]、光子带隙材料的模板[254]以及无机-有机复合结构[239]。图 8-17 所示为保形打印小型 3D 天线的过程[228]，其采用 100μm 大小的金属喷嘴在玻璃半球表面上打印回线形图案。

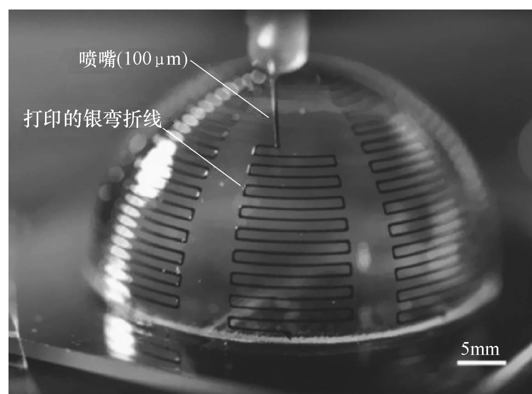
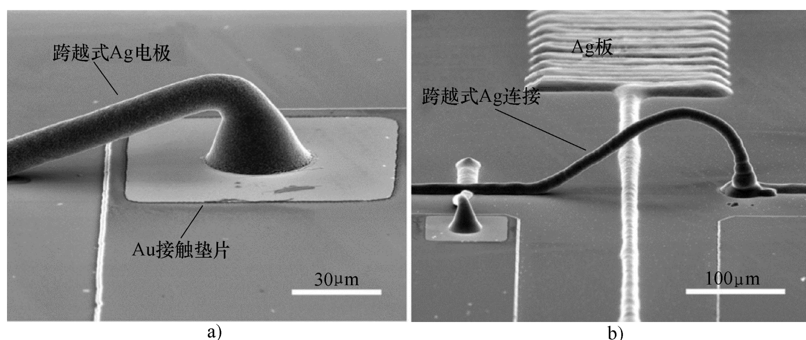


图 8-17　在半球玻璃基体上保形打印小型 3D 天线的过程

（改编自：Adams，J. J. et al.，*Adv. Mater.*，23，1335-1340，2011）

全方位打印也被用来为商用氮化镓 LED 阵列制备自支撑连接线，如图 8-18所示[116]。这种打印非平面结构的能力使得微电极可通过形成跨越拱形直接穿过已存在的图案特征。这种保形打印导电特征使得几项应用得以实现，包括柔性的[173,255]、可植入的[256]和耐磨的天线[257]、电子元器件和传感器等。

同样，它也可以在聚合物上采用可挥发墨汁直写 3D 微脉管网络，然后可以回填或渗透电子墨汁[240]。首先，这些墨汁必须可以在高剪切力下从细小的喷嘴中流出，并需在环境条件下自我支撑。其次，墨汁支架必须在树脂渗透和固化过程中维持其形状。最后，墨汁支架必须能在合适的温度下液化以促使其



a) b)

图 8-18 银跨越拱的扫描电子显微镜图像

a）打印在 Au 接触垫片上（80μm×80μm） b）打印跨越电极接点

（改编自：Ahn，B. Y. et al.，*Science*，323，1590-1593，2009）

从聚合物基体中排出，留下互相连通的微通道。

（4）技术难点 全方位打印面临的大多数技术难点与 8.7.2.3 第 2 点中讨论的直写挤压技术相似。大部分缺点与墨水有关。例如，胶态凝胶墨水要求在沉积过程施加较高的压力，并且当喷嘴与粉末直径比小于 100 时还会存在堵塞问题[235,236]。全方位打印中采用的大部分材料需要在高温下烧结以促进最终结构的致密化和降低孔隙率。获得的结构可获得很好的导电性，但仍然达不到块体金属的级别。

2. 液态金属打印

（1）基本过程 液态金属具有电学及热力学上的优势，并且其可以较为容易地在室温下 3D 打印柔软、灵活、可延展的设备。这种方法可以在室温下直写低黏滞性的液态金属（例如镓及其合金，如共晶镓铟合金[258]），以制备各种稳定的自支撑 3D 微结构[259-260]（高宽比远大于瑞利稳定极限的圆柱[261]、3D 液滴阵列、非平面拱形、线，如图 8-19 所示）。这些液态金属在室温下具有低粘滞性（类似水），因此易挤压。因为迅速并自发形成了表面氧化物，所以它们尽管处于液态，但可以形成机械上稳定的结构。

打印这些液态金属的一般方法是对注射器施加适度的压力以挤出液态金属线到被电动平移台控制的基体上。除了挤出线以外，还可以采用三种方法形成自支撑的液体金属微结构：①迅速挤出金属以形成稳定的液态金属丝；②叠加液滴；③将金属注射到微通道中，随后再用化学方法移除微通道。

（2）材料、打印速度和精度 这种技术采用二元镓铟共晶合金［EGaIn，75%（质量分数）Ga、25%（质量分数）In］，但原则上，任何镓合金都可以。EGaIn 在室温下为液态（熔点约为 15.7℃），电导率比银和铜小一个数量

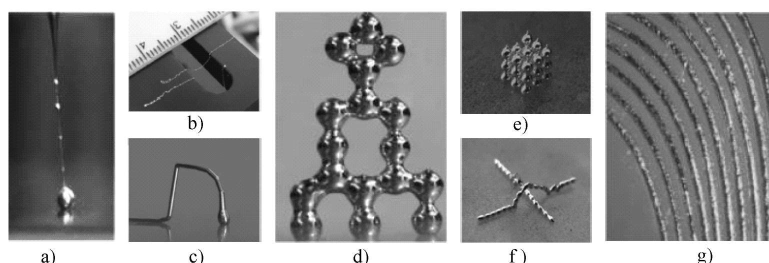


图 8-19　液态金属 3D 结构的直写（各种可在室温下直接打印的自支撑液态金属微结构的图片）

a）从玻璃毛细管中喷出的液态金属形成的细线　b）这些纤维尽管由液体组成，但强度足够支撑其跨越缺口　c）自支撑液态金属拱　d）液态金属组成的塔阵　e）堆积液滴组成的 3D 立方体阵列　f）液态金属液滴组成的金属线以及拱　g）通过采用金属填充微通道，然后溶解模具制备而成的自支撑液态金属平面线阵列

（改编自：Ladd，C. et al.，*Adv. Mater.*，25，5081-5085，2013）

级[262]。液态金属的蒸气压几乎可忽略，并且毒性较低。当暴露在空气中时，金属会立刻形成一层由氧化镓组成的钝化层薄层[258]，由于钝化层很薄[263]，因此电阻几乎不受影响。此外，液态金属可附着在大多数表面和合金上形成欧姆接触。书写速度目前尚不知。目前可制备的最小零件可达 10μm。

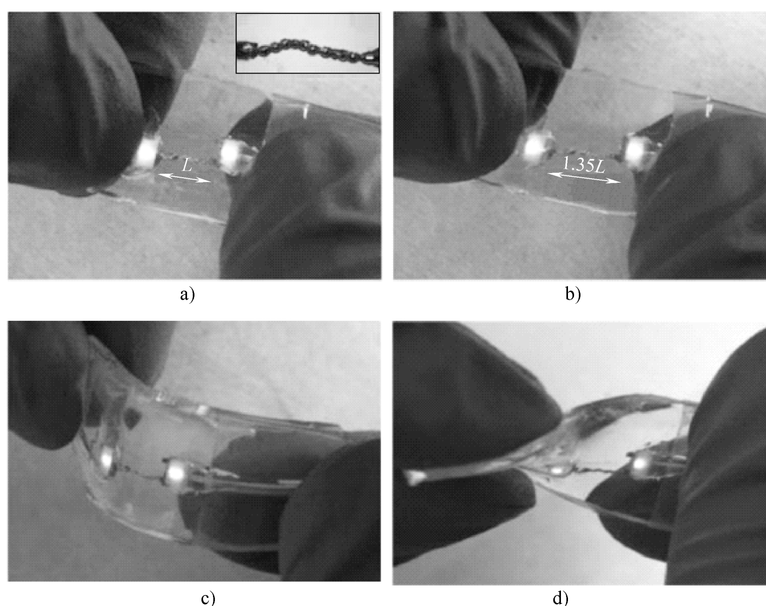
（3）液体金属打印在电子产品中的应用　这类技术通常与其他方法一起打印柔软、灵活、可延展的导电设备[117,264-269]，这类设备可用来制备可伸缩元件、软机器人和电子皮肤。这类挤压方法也可以通过把微结构嵌入到各种基体（例如 PDMS）中来连接电子产品，以形成灵活可延展的电子产品。图 8-20 所示为一种该类型的结构[259]。

（4）技术难点　这类方法相对较新，而且对过程的了解较少。从喷墨打印的角度看，表面张力与表面氧化使得在不改变材料和气氛的情况下无法打印某些合金。此外，迅速形成的氧化层可能导致喷嘴口堵塞，进一步增加打印 Ga-In 合金的难度。最终获得的结构是液态的，因此为了应用在实际中必须将其嵌入到支撑结构中。

3. 聚焦离子束直写

（1）加工过程　在聚焦离子束直写中，液态镓源产生的低能离子束（10~50kV）在真空环境中轰击基体表面的预置气体。预置气体被击穿后，形成沉积材料（通常是金属）。这种方法可以保形沉积并形成 3D 微结构[270-279]。当能量较大时，离子束可以用来蚀刻基体。

（2）材料、加工速度和精度　聚焦离子束直写通常用来沉积电导体，如



a)　　b)　　c)　　d)

图 8-20　直写技术制备的可收缩连接器

a）内置在 PDMS 中由可收缩线连接的 2 个 LED 设备原型（插图：液态金属连线的显微镜图像）

b）~d）弹性体内的金属线的流体性质使设备具有弹性（b）和灵活性（c，d），同时保证其电连续性

（改编自：Ladd，C. et al.，*Adv. Mater.*，25，5081-5085，2013）

金、铝、铜及铂，以及采用有机金属前驱气体的绝缘体。沉积速率小于激光直写方法，但是其精度更高，最小的特征尺寸可到 80nm 级。最小厚度约为 10nm，高宽比在 5~10[270]。

（3）聚焦离子束直写在电子工业中的应用　聚焦离子束系统可以精确添加或除去材料，因而可以用来微加工。这就使得使用电子束熔化工艺利用热成像原位监控和成像来进行的导航、定位和检查得以实现[280,281]。这个特征对半导体工业中模具修复、失效分析及集成电路原型重新布线非常重要。图 8-21 所示为两个纳米结构的扫描离子显微镜图像，即由聚焦离子束诱导沉积而成的一个桥接器和一个包含 Ga 核的非晶类金刚石碳并联电阻组件[276]这个结果表明，聚焦离子束可以制备自由空间 3D 电路。

（4）技术难点　聚焦离子束必须在真空环境下的一个小的空间中进行加工，通常只能处理较小的基体。因此，它不适合 3D 打印。聚焦离子束沉积的结构纯度不够高，因为金属沉积中应用的有机金属前驱会造成有机污染。这些沉积物的电阻率要比纯金属高 1 到 2 个数量级。由于加工速度较慢，其应用限

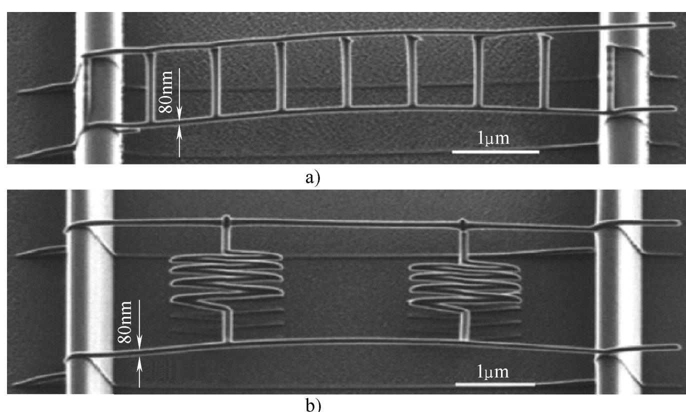


图 8-21 聚焦离子束直写制备的碳纳米结构的扫描离子显微镜图像
a）桥形自由空间线 b）自由空间并联电阻线
（改编自：Morita，T. et al.，*J. Vac. Sci. Technol. B*，21，2737-2741，2003）

制在低容量生产，如修复工作。聚焦离子束中的离子也可能对底层造成损伤。

8.8 结语

本章讨论了将电子产品融入 3D 打印物体中的方法。我们将这些方法分为三个类别，总结见表 8-2 和表 8-3。

第一类方法分开制备电子元器件，然后将它们嵌入 3D 打印的物体中。这类复合方法与 3D 打印的内涵相背离，但可以提供现代电子产品的复杂性。此外，这类方法的技术难点是找到合适的、符合 3D 打印原则的方法来连接这些组件。

第二类方法受多种直写技术的启发，这些直写技术原本是用来在 2D 基体上打印电子材料的。因为 3D 打印是通过逐层打印来创建 3D 物体，因此这类技术可以用于 3D 打印。然而，这当中还存在许多技术难点。

第三类方法利用新兴技术来打印自由形态 3D 电子元器件。这类技术还没有商业化，但是可以促使 3D 打印电子材料新方法的形成。

总之，目前在 3D 打印电子产品方面的研究较少，尤其是具有较高复杂程度的电子产品。本章的目的正是希望激发产生利用 3D 打印技术制备新的电子元器件的新方法。这个领域的最终目标应是开发可进行快速（以小时为单位或更快）成型或制造的单一系统，通过沉积多种材料（导体、绝缘体、半导体、铁氧体、钌酸盐 、金属、铁电体、玻璃、聚合物等），在较低的基体温度下以保形方式在几乎任何基体（纸、塑料、陶瓷、金属等）上制备自定义、结实的电子元器件。

表 8-2 在 3D 零件中融入电子设备方法的对比（不包括激光直写技术）

方法	沉积方法	融入机制	沉积速率/直写速率	材料和粘滞性 μ	精度或最小特征尺寸	3D 周期结构
复合芯片内置（类别 1）	超声波固结	采用超声波能量沉积金属薄片	至 50mm/s	Ni、Fe、Cu、黄铜、钢铁等金属及合金	薄片厚度约 0.1mm	不适用
	转印	通过差异粘附将图案从 TS 转移到 DS	至 10cm/s	金属有机物和导电聚合物	图案尺寸约 12μm	不适用
表面直写（类别 2）	连续喷墨打印	通过分裂连续射流形成液滴沉积	单喷嘴可至 $60mm^3/s$	μ 约为 2~10mPa·s 的液体；可包含小颗粒	液滴尺寸约 20μm~1mm（通常为 150μm）	否
	按需喷墨打印	需要时可沉积单个液滴	单喷嘴可至 $0.3mm^3/s$	μ 约为 10~100mPa·s 的液体；可包含小颗粒	液滴尺寸约15~200μm	否
	气溶胶喷射打印	雾化液滴动能轰炸	单喷嘴可至 $0.25mm^3/s$	μ<2.5mPa·s 的可雾化材料	线宽约 10~150μm，厚度约 10nm~5μm	可以
	精密泵	精密可倒吸微分配泵	通常为 50mm/s（可至 300mm/s）	液体、浆糊及悬浮液，μ 可至 1000Pa·s	线宽约 25μm~3mm	可以
	挤压	通过注射流沉积材料	通常为 25mm/s	液体、浆糊及悬浮液，μ 可至 500Pa·s	线宽约 50μm~2.5mm	可以
自由形态多材料 3D 打印（类别 3）	全方位打印	通过微小的圆柱喷嘴挤压浓缩墨水	通常为 6mm/s	液体、浆糊及悬浮液，μ 可至 500Pa·s	0.1~250μm	可以
	液态金属打印	通过在室温下挤压液态金属沉积微结构	未知	镓基合金，μ 可至 2mPa·s	约 10μm	可以
	聚焦离子束（FIB）直写	离子诱导沉积先驱气体分子	通常为 $0.05\mu m^3/s$	金属和绝缘体	线宽约 80nm~20μm	可以

表 8-3　所有激光直写技术的对比

沉积方法	机制	沉积速率/直写速率	材料和粘滞性 μ	精度或最小特征尺寸	3D 周期结构
薄膜固结	熔化，熔合到基体上	10～2000μm/s	金属/金属表面的陶瓷/陶瓷基体	10～50μm	否
激光诱导顺向迁移和矩阵脉冲激光蒸发直写	通过气化有机粘结剂的动能转移材料	通常 3～50mm/s（可至 500mm/s）	金属、陶瓷、半导体、聚合物、复合材料	10～100μm	否
激光强化电镀	液体热分解	0.1～80μm/s	无机物基体表面的金属和陶瓷	2～12μm	否
激光活化电镀	局部高温加速化学反应	通常 0.1～10m/s（可达 2.5m/s）	金属基体表面的金属	0.1～300μm	否
激光化学气相沉积	气化和冷凝后气体分解	通常 50～100μm/s（可达 5mm/s）	金属、半导体和陶瓷，如 Al、W、Si、Al_2O_3、WC	1～20μm	可以
逆向迁移	激光透过透明介质辐照后物理气相/液相沉积	10～100mm/s	透明基体上的金属和陶瓷	5～200μm	否
激光制导直写	利用光场力激光辅助沉积产生的气溶胶	至 1m/s	非吸收性的液滴和固体颗粒，μ<2.5mPa·s	2μm	否
流体制导直写	利用流体动力气流辅助沉积产生的气溶胶	至 0.25mm^3/s	可雾化液体和胶体 μ<2.5mPa·s	25μm	否
双光子聚合	基质内激光焦点处紫外光固化树脂的光聚合	至 100μm/s	光敏丙烯酸酯聚合物	≤100nm	可以
选择性激光烧结	粉床局部烧结	至 35mm/h	粉末形式的聚合物、金属、合金混合物和复合材料	100μm	否

参考文献

[1] F42 Committee. *Terminology for Additive Manufacturing Technologies* (ASTM International, 2012). http://enterprise.astm.org/SUBSCRIPTION/filtrexx40.cgi?+REDLINE_PAGES/F2792.htm.

[2] Hon, K. K. B., Li, L. & Hutchings, I. M. Direct writing technology—Advances and developments. *CIRP Ann. —Manuf. Technol.* 57, 601-620 (2008).

[3] Church, K. H., Fore, C. & Feeley, T. Commercial applications and review for direct write technologies. *MRS Online Proc. Libr.* 624, null-null (2000).

[4] Holshouser, C. et al. Out of bounds additive manufacturing. *Adv. Mater. Process.* 171, 15-17 (2013).

[5] Hofmann, M. 3D printing gets a boost and opportunities with polymer materials. *ACS Macro. Lett.* 3, 382-386 (2014).

[6] Calvert, P. Inkjet printing for materials and devices. *Chem. Mater.* 13, 3299-3305 (2001).

[7] Morissette, S. L., Lewis, J. A., Clem, P. G., Cesarano, J. &Dimos, D. B. Direct-write fabrication of Pb (Nb, Zr, Ti) O_3 devices: Influence of paste rheology on print morphology and component properties. *J. Am. Ceram. Soc.* 84, 2462-2468 (2001).

[8] Piner, R. D., Zhu, J., Xu, F., Hong, S. H. & Mirkin, C. A. "Dip-pen" nanolithography. *Science* 283, 661-663 (1999).

[9] Bourell, D., Marcus, H., Barlow, J. & Beaman, J. Selective laser sintering of metals and ceramics. *Int. J. Powder Metall.* 28, 369-381 (1992).

[10] Lewis, J. A. Direct ink writing of 3D functional materials. *Adv. Funct. Mater.* 16, 2193-2204 (2006).

[11] Kim, N. -S. & Han, K. N. Future direction of direct writing. *J. Appl. Phys.* 108, 102801 (2010).

[12] Piqué, A. & Chrisey, D. B. *Direct-write Technologies for Rapid Prototyping Applications: Sensors, Electronics, and Integrated Power Sources* (Academic Press, San Diego, CA, 2002).

[13] MarketsandMarkets. Additive Manufacturing Market—Forecasts 2012-17: (MarketsandMarkets) (2013). http://www.marketsandmarkets.com/Market-Reports/additive-manufacturing-medical-devices-market-843.html.

[14] IDTechEx. Applications of 3D Printing 2014-2024 (IDTechEx) (2014). http://www.idtechex.com/research/reports/applications-of-3d-printing-2014-2024-000385.asp.

[15] Macdonald, E. et al. 3D Printing for the rapid prototyping of structural electronics. *IEEE Access* 2, 234-242 (2014).

[16] Powers, T. R. *The Integrated Circuit Hobbyist's Handbook* (Newnes, High Text Publica-

tions, Inc., Solana Beach, CA, 1995).

[17] Moore, G. E. Cramming more components onto integrated circuits. *Proc. IEEE* 86, 82-85 (1998).

[18] Schaller, R. R. Moore's law: Past, present and future. *IEEE Spectr.* 34, 52-59 (1997).

[19] Madou, M. J. *Manufacturing Techniques for Microfabrication and Nanotechnology* (CRC Press, Boca Raton, FL, 2011).

[20] Qin, D., Xia, Y. & Whitesides, G. M. Soft lithography for micro-and nanoscale patterning. *Nat. Protoc.* 5, 491-502 (2010).

[21] Xia, Y. & Whitesides, G. M. Soft lithography. *Annu. Rev. Mater. Sci.* 28, 153-184 (1998).

[22] Colburn, M. et al. Step and flash imprint lithography: A new approach to high-resolution patterning. *SPIE Proc. Emerg. Lithogr. Tech. III.* 3676, 379-389 (1999).

[23] Resnick, D. J. et al. Imprint lithography for integrated circuit fabrication. *J. Vac. Sci. Technol. B* 21, 2624-2631 (2003).

[24] Thompson, L. F. etal. Introduction to microlithography (1983). http://pubs. acs. org/isbn/ 9780841207752.

[25] Gates, B. D. et al. New approaches to nanofabrication: Molding, printing, and other techniques. *Chem. Rev.* 105, 1171-1196 (2005).

[26] Costner, E. A., Lin, M. W., Jen, W. -L. & Willson, C. G. Nanoimprint lithography materials development for semiconductor device fabrication. *Annu. Rev. Mater. Res.* 39, 155-180 (2009).

[27] Barron, A. R. & Ball, Z. Optical Issues in Photolithography. *Connexions*. http://cnx.org/content/m25448/latest/

[28] Xia, Y. N., Rogers, J. A., Paul, K. E. & Whitesides, G. M. Unconventional methods for fabricating and patterning nanostructures. *Chem. Rev.* 99, 1823-1848 (1999).

[29] Rogers, J. A. & Lee, H. H. *Unconventional Nanopatterning Techniques and Applications* (John Wiley & Sons, Hoboken, NJ, 2008).

[30] Gates, B. D., Xu, Q. B., Love, J. C., Wolfe, D. B. & Whitesides, G. M] Unconventional nanofabrication. *Annu. Rev. Mater. Res.* 34, 339-372 (2004).

[31] Zhao, X. -M., Xia, Y. & Whitesides, G. M. Soft lithographic methods for nano-fabrication. *J. Mater. Chem.* 7, 1069-1074 (1997).

[32] Odom, T. W., Thalladi, V. R., Love, J. C. & Whitesides, G. M. Generation of 30-50nm structures using easily fabricated, composite PDMS masks. *J. Am. Chem. Soc.* 124, 12112-12113 (2002).

[33] Kim, K. -H., Moldovan, N. & Espinosa, H. D. A nanofountain probe with sub-100nm molecular writing resolution. *Small* 1, 632-635 (2005).

[34] Lewis, A. et al. Fountain pen nanochemistry: Atomic force control of chrome etching. *Appl.*

Phys. Lett. 75, 2689-2691 (1999).

[35] Hwang, K., Dinh, V. -D., Lee, S. -H., Kim, Y. -J. & Kim, H. -M. Analysis of line width with nano fountain pen using active membrane pumping. In *2nd IEEE Int. Conf. NanoMicro Eng. Mol. Syst.* 759-763 (2007). http://yadda. icm. edu. pl/yadda/element/bwmetal. element. ieee-000004160431.

[36] Zhang, C. et al. Laser direct-write and its application in low temperature Co-fired ceramic (LTCC) technology. *Microelectron. Eng.* 70, 41-49 (2003).

[37] Joshi, P. C. et al. Direct digital additive manufacturing technologies: Path towards hybrid integration. In *Future Instrum. Int. Workshop.* 1-4 (2012). doi: 10. 1109/FIIW. 2012. 6378353.

[38] Williams, E. D., Ayres, R. U. & Heller, M. The 1. 7 kilogram microchip: Energy and material use in the production of semiconductor devices. *Environ. Sci. Technol.* 36, 5504-5510 (2002).

[39] Cantatore, E. *Applications of Organic and Printed Electronics: A Technology-Enabled Revolution* (Springer, Spring street, NY, 2012).

[40] Chang, J., Zhang, X., Ge, T. & Zhou, J. Fully printed electronics on flexible substrates: High gain amplifiers and DAC. *Org. Electron.* 15, 701-710 (2014).

[41] Das, R., Harrop, P. & Printed, O. Flexible Electronics Forecasts. *Play. Oppor.* 2021, (2011).

[42] Wikipedia. File: Complementary Technologies. png. *Wikipedia Free Encycl.* (2008). http://en. wikipedia. org/wiki/File: ComplementaryTechnologies. png.

[43] Chang, J., Ge, T. & Sanchez-Sinencio, E. Challenges of printed electronics on flexible substrates. In *IEEE 55th Int. Midwest Symp. Circuits Syst.* Boise, ID, Circuits and Systems, 582-585 (2012).

[44] Subramanian, V. et al. All-printed RFID tags: Materials, devices, and circuit implications. 19*th Int. Conf. VLSI Des.* 2006 *Held Jointly* 5*th Int. Conf. Embed. Syst. Des.* 6 (2006). doi: 10. 1109/ VLSID. 2006. 34.

[45] Subramanian, V., Lee, J. B., Liu, V. H. & Molesa, S. Printed electronic nose vapor sensors for consumer product onitoring. *Solid-State Circuits Conf.* 2006 *ISSCC* 2006 *Dig. Tech. Pap. IEEE Int.* 1052-1059 (2006). doi: 10. 1109/ISSCC. 2006. 1696148.

[46] Curling, C. J. Prototype line for manufacturing flexible active matrix displays. In 5*th Annu. Flex. Disp. Conf.* USDC Flexible Displays & Microelectronics, Plastic Logic Unlimited, Cambridge, 6-9. (February 2006)

[47] Finkenzeller, K. In *RFID Handb.* 347-359 (John Wiley & Sons, Chichester, UK, 2010). http://onlinelibrary. wiley. com/doi/10. 1002/9780470665121. ch12/summary.

[48] Berggren, M., Nilsson, D. & Robinson, N. D. Organic materials for printed electronics. *Nat. Mater.* 6, 3-5 (2007).

[49] Blackwell, G. R. *The Electronic Packaging Handbook* (CRC Press, Boca Raton, FL, 1999).

[50] Siegel, A. C. et al. Foldable printed circuit boards on paper substrates. *Adv. Funct. Mater.* 20, 28-35 (2010).

[51] Subramanian, V. et al. Printed electronics for low-cost electronic systems: Technology status and application development. *Solid-State Circuits Conf.* 2008 *ESSCIRC* 2008 34*th Eur.* 17-24 (2008). doi: 10. 1109/ESSCIRC. 2008. 4681785.

[52] Yin, Z., Huang, Y., Bu, N., Wang, X. & Xiong, Y. Inkjet printing for flexible electronics: Materials, processes and equipments. *Chin. Sci. Bull.* 55, 3383-3407 (2010).

[53] Molesa, S., Redinger, D. R., Huang, D. C. & Subramanian, V. High-quality inkjet-printed multilevel interconnects and inductive components on plastic for ultra-low-cost RFID applications. *PROC* 769 *H*831 769, 2003.

[54] Singh, M., Haverinen, H. M., Dhagat, P. & Jabbour, G. E. Inkjet printing—Process and its applications. *Adv. Mater.* 22, 673-685 (2010).

[55] Ko, S. H. et al. All-inkjet-printed flexible electronics fabrication on a polymer substrate by low-temperature high-resolution selective laser sintering of metal nanoparticles. *Nanotechnology* 18, 345202 (2007).

[56] Hrehorova, E. et al. Gravure printing of conductive inks on glass substrates for applications in printed electronics. *J. Disp. Technol.* 7, 318-324 (2011).

[57] Gravure Association America; Gravure Education Foundation, *Gravure: Process and Technology* (Gravure Association of America, Gravure Education Foundation, Denver, NC, 1991). http: //catalog. lib. ncsu. edu/record/NCSU2266370.

[58] Pudas, M. Gravure-offset printing in the manufacture of ultra-fine-line thick-films for electronics (2004). http: //jultika. oulu. fi/Record/isbn951-42-7303-6.

[59] Krebs, F. C. et al. A complete process for production of flexible large area polymer solar cells entirely using screen printing—First public demonstration. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 93, 422-441 (2009).

[60] Pardo, D. A., Jabbour, G. E. & Peyghambarian, N. Application of screen printing in the fabrica-tion of organic light-emitting devices. *Adv. Mater.* 12, 1249-1252 (2000).

[61] White, A. High quality flexography—A literature review. (1998).

[62] Blayo, A. & Pineaux, B. Printing processes and their potential for RFID printing. *Proc.* 2005 *Jt. Conf. Smart Objects Ambient Intell. Innov. Context-Aware Serv. Usages Technol.* 27-30 (ACM, New York, 2005). doi: 10. 1145/1107548. 1107559.

[63] Ramsey, B. J., Evans, P. S. A. & Harrison, D. A novel circuit fabrication technique using offset lithography. *J. Electron. Manuf.* 7, 63-67 (1997).

[64] Bao, Z. Materials and fabrication needs for low-cost organic transistor circuits. *Adv.*

Mater. 12, 227-230 (2000).
[65] Heeger, A. J., MacDiarmid, A. G. &Shirakawa, H. The Nobel Prize in chemistry, 2000: Conductive polymers. *Stockh. Swed. R. Swed. Acad. Sci*. (2000).
[66] Krebs, F. C. Fabrication and processing of polymer solar cells: A review of printing and coating techniques. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 93, 394-412 (2009).
[67] Krebs, F. C. *Polymeric Solar Cells: Materials, Design, Manufacture* (DEStech Publications, Lancaster, PA, 2010).
[68] Søndergaard, R., Hösel, M., Angmo, D., Larsen-Olsen, T. T. & Krebs, F. C. Roll-to-roll fabrication of polymer solar cells. *Mater. Today* 15, 36-49 (2012).
[69] Søndergaard, R. R., Hösel, M. &Krebs, F. C. Roll-to-Roll fabrication of large area functional organic materials. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys*. 51, 16-34 (2013).
[70] Bharathan, J. & Yang, Y. Polymer electroluminescent devices processed by inkjet printing: I. Polymer light-emitting logo. *Appl. Phys. Lett*. 72, 2660-2662 (1998).
[71] Mäkelä, T., Jussila, S., Vilkman, M., Kosonen, H. & Korhonen, R. Roll-to-roll method for producing polyaniline patterns on paper. *Synth. Met*. 135-136, 41-42 (2003).
[72] Mäkelä, T. et al. Utilizing roll-to-roll techniques for manufacturing source-drain electrodes for all-polymer transistors. *Synth. Met*. 153, 285-288 (2005).
[73] Bock, K. Polymer Electronics Systems—Polytronics. *Proc. IEEE* 93, 1400-1406 (2005).
[74] Zielke, D. et al. Polymer-based organic field-effect transistor using offset printed source/drain structures. *Appl. Phys. Lett*. 87, 123508 (2005).
[75] Sheraw, C. D. et al. Organic thin-film transistor-driven polymer-dispersed liquid crystal displays on flexible polymeric substrates. *Appl. Phys. Lett*. 80, 1088 (2002).
[76] Klauk, H. *Organic Electronics: Materials, Manufacturing, and Applications* (John Wiley & Sons, Weinheim, Germany, 2006).
[77] So, F. *Organic Electronics: Materials, Processing, Devices and Applications* (CRC Press, Boca Raton, FL, 2010).
[78] Iwamoto, M., Kwon, Y. -S. & Lee, T. *Nanoscale Interface for Organic Electronics* (World Scientific, Singapore, 2011).
[79] Klauk, H. *Organic Electronics II: More Materials and Applications* (John Wiley & Sons, Weinheim, Germany, 2012).
[80] Forrest, S. R. & Thompson, M. E. Introduction: Organic electronics and optoelectronics. *Chem. Rev*. 107, 923-925 (2007).
[81] Kelley, T. W. et al. Recent progress in organic electronics: Materials, devices, and processes. *Chem. Mater*. 16, 4413-4422 (2004).
[82] Shaw, J. M. & Seidler, P. F. Organic electronics: Introduction. *IBM J. Res. Dev*. 45, 3-9 (2001).
[83] Dimitrakopoulos, C. D. & Malenfant, P. R. L. Organic thin film transistors for large area

elec-tronics. *Adv. Mater.* 14, 99-117 (2002).

[84] Moliton, A. & Hiorns, R. C. Review of electronic and optical properties of semiconducting π-conjugated polymers: Applications in optoelectronics. *Polym. Int.* 53, 1397-1412 (2004).

[85] De Leeuw, D. M., Simenon, M. M. J., Brown, A. R. & Einerhand, R. E. F. Stability of n-type doped conducting polymers and consequences for polymeric microelectronic devices. *Synth. Met.* 87, 53-59 (1997).

[86] Britton, D. T. & Härting, M. Printed nanoparticulate composites for silicon thick-film electronics. *Pure Appl. Chem.* 78, 1723-1739 (2009).

[87] Perelaer, J., de Gans, B. -J. & Schubert, U. S. Ink-jet printing and microwave sintering of conductive silver tracks. *Adv. Mater.* 18, 2101-2104 (2006).

[88] Noh, Y. -Y., Zhao, N., Caironi, M. & Sirringhaus, H. Downscaling of self-aligned, all-printed polymer thin-film transistors. *Nat. Nanotechnol.* 2, 784-789 (2007).

[89] Siden, J., Olsson, T., Koptioug, A. & Nilsson, H. -E. Reduced amount of conductive ink with gridded printed antennas. In 5*th Int. Conf. Polym. Adhes. Microelectron. Photonics Polytronic*, 86-89 (2005). doi: 10. 1109/POLYTR. 2005. 1596493.

[90] Harrey, P. M., Evans, P. S. A., Ramsey, B. J. & Harrison, D. J. Interdigitated capacitors by offset lithography. *J. Electron. Manuf.* 10, 69-77 (2000).

[91] Cheng, K. et al. Ink-jet printing, self-assembled polyelectrolytes, and electroless plating: Low cost fabrication of circuits on a flexible substrate at room temperature. *Macromol. Rapid Commun.* 26, 247-264 (2005).

[92] Chung, J., Ko, S., Bieri, N. R., Grigoropoulos, C. P. & Poulikakos, D. Conductor microstructures by laser curing of printed gold nanoparticle ink. *Appl. Phys. Lett.* 84, 801-803 (2004).

[93] Choi, T. Y., Poulikakos, D. & Grigoropoulos, C. P. Fountain-pen-based laser microstructuring with gold nanoparticle inks. *Appl. Phys. Lett.* 85, 13-15 (2004).

[94] Nüchter, M., Ondruschka, B., Bonrath, W. & Gum, A. Microwave assisted synthesis—a critical technology overview. *Green Chem.* 6, 128-141 (2004).

[95] Kordás, K. et al. Inkjet printing of electrically conductive patterns of carbon nanotubes. *Small* 2, 1021-1025 (2006).

[96] Zhou, Y., Hu, L. & Grüner, G. A method of printing carbon nanotube thin films. *Appl. Phys. Lett.* 88, 123109 (2006).

[97] Meitl, M. A. et al. Solution casting and transfer printing single-walled carbon nanotube films. *Nano Lett.* 4, 1643-1647 (2004).

[98] Ishikawa, F. N. et al. Transparent electronics based on transfer printed aligned carbon nano-tubes on rigid and flexible substrates. *ACS Nano* 3, 73-79 (2009).

[99] Rowell, M. W. et al. Organic solar cells with carbon nanotube network electrodes. *Appl.*

Phys. Lett. 88, 233506 (2006).

[100] Eda, G., Fanchini, G. & Chhowalla, M. Large-area ultrathin films of reduced graphene oxide as a transparent and flexible electronic material. *Nat. Nanotechnol.* 3, 270-274 (2008).

[101] Liang, X., Fu, Z. & Chou, S. Y. Graphene transistors fabricated via transfer-printing in device active-areas on large wafer. *Nano Lett.* 7, 3840-3844 (2007).

[102] Allen, M. J. et al. Soft transfer printing of chemically converted graphene. *Adv. Mater.* 21, 2098-2102 (2009).

[103] Song, L., Ci, L., Gao, W. & Ajayan, P. M. Transfer printing of graphene using gold film. *ACS Nano* 3, 1353-1356 (2009).

[104] Chen, J. -H. et al. Printed graphene circuits. *Adv. Mater.* 19, 3623-3627 (2007).

[105] Tans, S. J., Verschueren, A. R. M. & Dekker, C. Room-temperature transistor based on a single carbon nanotube. *Nature* 393, 49-52 (1998).

[106] Baughman, R. H., Zakhidov, A. A. & Heer, W. A. de. Carbon nanotubes—The route toward applications. *Science* 297, 787-792 (2002).

[107] Werth, J., O'Donnell, S., Lamensdorf, D., Marshall, J. & Teig, L. Carbon nanotube-based electronic devices (2011). http://www.google.com/patents/US8013247.

[108] Fecht, H. J. & Brühne, K. *Carbon-based Nanomaterials and Hybrids: Synthesis, Properties, and Commercial Applications* (CRC Press, Boca Raton, FL, 2014).

[109] Capano, M. *Special Section: Carbon-based Electronic Materials* (Springer, Pennsylvania, 2009).

[110] McEuen, P. L., Fuhrer, M. S. & Park, H. Single-walled carbon nanotube electronics. *IEEE Trans. Nanotechnol.* 1, 78-85 (2002).

[111] Avouris, P., Chen, Z. & Perebeinos, V. Carbon-based electronics. *Nat. Nanotechnol.* 2, 605-615 (2007).

[112] Snow, E. S., Novak, J. P., Campbell, P. M. & Park, D. Random networks of carbon nanotubes as an electronic material. *Appl. Phys. Lett.* 82, 2145-2147 (2003).

[113] Zhang, Y., Liu, C. & Whalley, D. Direct-write techniques for maskless production of microelectronics: A review of current state-of-the-art technologies. in *Int. Conf. Electron. Packag. Technol. High Density Packag. 2009 ICEPT-HDP 09*, 497-503 (2009). doi: 10.1109/ICEPT.2009.5270702.

[114] Chrisey, D. B. The power of direct writing. *Science* 289, 879-881 (2000).

[115] Aydemir, N. et al. Direct writing of conducting polymers. *Macromol. Rapid Commun.* (2013). doi: 10.1002/marc.201300386.

[116] Ahn, B. Y. et al. Omnidirectional printing of flexible, stretchable, and spanning silver microelectrodes. *Science* 323, 1590-1593 (2009).

[117] Boley, J. W., White, E. L., Chiu, G. T. -C. & Kramer, R. K. Direct writing of

gallium-indium alloy for stretchable electronics. *Adv. Funct. Mater.* (2014). doi: 10. 1002/adfm. 201303220.

[118] Farahani, R. D. et al. Direct-write fabrication of freestanding nanocomposite strain sensors. *Nanotechnology* 23, 085502 (2012).

[119] Gao, Y., Li, H. & Liu, J. Direct writing of flexible electronics through room temperature liquid metal ink. *PLoS One* 7, e45485 (2012).

[120] Lopes, A. J., MacDonald, E. & Wicker, R. B. Integrating stereolithography and direct print technologies for 3D structural electronics fabrication. *Rapid Prototyp. J.* 18, 129-143 (2012).

[121] Navarrete, M. et al. *Integrated Layered Manufacturing of a Novel Wireless Motion Sensor System with GPS, Presented at 18th Symposium on Solid Freeform Fabrication*, Austin, TX. vii-ix, 1-609, U. S. Government or Federal Rights License. August 6-8 (2007).

[122] Palmer, J. A. et al. Realizing 3-d interconnected direct write electronics within smart stereolithography structures. *ASME* 2005 *International Mechanical Engineering Congress and Exposition on Electronic and Photonic Packaging, Electrical Systems Design and Photonics, and Nanotechnology*, Orlando, FL, November 5-11, 287-293 (2005). doi: 10. 1115/IMECE2005-79360.

[123] Medina, F. et al. Hybrid manufacturing: Integrating direct-write and stereolithography. *In Proc.* 2005 *Solid Free. Fabr.* (2005). http: //edge. rit. edu/edge/P10551/public/SFF/SFF%202005%20Proceedings/Manuscripts%202005/05-Media. pdf.

[124] Espalin, D., Muse, D. W., MacDonald, E. & Wicker, R. B. 3D Printing multifunctionality: Structures with electronics. *Int. J. Adv. Manuf. Technol.* 72, 963-978 (2014).

[125] Medina, F. et al. Integrating multiple rapid manufacturing technologies for developing advanced customized functional devices. In *Rapid Prototyp. Manuf.* 2005 *Conf. Proc.*, Michigan, Emerald Group Publishing Limited, Bingley, 10-12 (2005).

[126] Robinson, C. J., Stucker, B., Lopes, A. J., Wicker, R. B. & Palmer, J. A. Integration of direct-write (DW) and ultrasonic consolidation (UC) technologies to create advanced structures with embedded electrical circuitry. In *Proc. 17th Annu. Solid Free. Fabr. Symp.*, University of Texas, Austin, TX, 60-69 (Society of Manufacturing Engineers, Austin, TX, 2006).

[127] Siggard, E. J., Madhusoodanan, A. S., Stucker, B. & Eames, B. Structurally embedded electrical systems using ultrasonic consolidation (UC). In *Proc.* 17*th Solid Free. Fabr. Symp.* Austin, TX, August (American Welding Society, Austin, TX, 2006). http: //edge. rit. edu/edge/P10551/public/SFF/SFF% 202006% 20Proceedings/Manuscripts/07-Siggard. pdf.

[128] Siggard, E. J. *Investigative Research Into the Structural Embedding of Electrical and Mechanical Systems Using Ultrasonic Consolidation* (*UC*) (ProQuest, 2007). http: //books. google. com/books? h1=en&lr=&id=AH1f7mmAGAcC&oi=fnd&pg=PR3&dq=

Structurally+embedded+electrical+systems+using+ultrasonic+consolidation+(UC) &ots=BxodKLQaKt&sig=hUxyjagNV7Iikx9GiYhsFjNDkLc.

[129] White, D. R. Ultrasonic consolidation of aluminum tooling. *Adv. Mater. Process.* 161, 64-65 (2003).

[130] Ram, G. J., Yang, Y., George, J., Robinson, C. & Stucker, B. Improving linear weld density in ultrasonically consolidated parts. In *Proc. 17th Solid Free. Fabr. Symp.* 692-708 (WH Freeman, Austin, TX, 2006). http://utwired.engr.utexas.edu/lff/symposium/proceedingsArchive/pubs/Manuscripts/2006/2006-60-Ram.pdf.

[131] Obielodan, J. O. et al. Optimization of the shear strengths of ultrasonically consolidated Ti/Al 3003 dual-material structures. *J. Mater. Process. Technol.* 211, 988-995 (2011).

[132] Gibson, I., Rosen, D. W. & Stucker, B. *Additive Manufacturing Technologies: Rapid Prototyping to Direct Digital Manufacturing* (Springer, Spring street, NY, 2010).

[133] Ram, G. D. J., Robinson, C., Yang, Y. & Stucker, B. E. Use of ultrasonic consolidation for fabrication of multi-material structures. *Rapid Prototyp. J.* 13, 226-235 (2007).

[134] Mosher, T. & Stucker, B. In *Space* 2004 *Conf. Exhib* (American Institute of Aeronautics and Astronautics, Reston, VA, 2004). http://arc.aiaa.org/doi/abs/10.2514/6.2004-6117].

[135] Janaki Ram, G. D., Yang, Y. & Stucker, B. E. Effect of process parameters on bond formation during ultrasonic consolidation of aluminum alloy 3003. *J. Manuf. Syst.* 25, 221-238 (2006).

[136] Meitl, M. A. et al. Transfer printing by kinetic control of adhesion to an elastomeric stamp. *Nat Mater* 5, 33-38 (2006).

[137] Lee, C. H., Kim, D. R. & Zheng, X. Fabricating nanowire devices on diverse substrates by simple transfer-printing methods. *Proc. Natl. Acad. Sci.* 107, 9950-9955 (2010).

[138] Lee, C. H., Kim, D. R. & Zheng, X. Fabrication of nanowire electronics on nonconventional substrates by water-assisted transfer printing method. *Nano Lett.* 11, 3435-3439 (2011).

[139] Weisse, J. M., Lee, C. H., Kim, D. R. & Zheng, X. Fabrication of flexible and vertical silicon nanowire electronics. *Nano Lett.* 12, 3339-3343 (2012).

[140] Keum, H. et al. Silicon micro-masonry using elastomeric stamps for three-dimensional microfabrication. *J. Micromech. Microeng.* 22, 055018 (2012).

[141] Hsia, K. J. et al. Collapse of stamps for soft lithography due to interfacial adhesion. *Appl. Phys. Lett.* 86, 154106 (2005).

[142] Huang, Y. Y. et al. Stamp Collapse in Soft Lithography. *Langmuir* 21, 8058-8068 (2005).

[143] Chen, H., Feng, X., Huang, Y., Huang, Y. & Rogers, J. A. Experiments and

viscoelastic analysis of peel test with patterned strips for applications to transfer printing. *J. Mech. Phys. Solids* 61，1737-1752（2013）.

[144] Huang，Y.，Duan，X.，Wei，Q. & Lieber，C. M. Directed assembly of one-dimensional nanostructures into functional networks. *Science* 291，630-633（2001）.

[145] Smith，P. A. et al. Electric-field assisted assembly and alignment of metallic nanowires. *Appl. Phys. Lett.* 77，1399-1401（2000）.

[146] Collins，P. G.，Arnold，M. S. & Avouris，P. Engineering carbon nanotubes and nanotube circuits using electrical breakdown. *Science* 292，706-709（2001）.

[147] Whang，D.，Jin，S.，Wu，Y. & Lieber，C. M. Large-scale hierarchical organization of nanowire arrays for integrated nanosystems. *Nano Lett.* 3，1255-1259（2003）.

[148] Zhang，J.，Szczech，J.，Skinner，J. & Gamota，D. In *Direct-Write Technol. Rapid Prototyp.*（Piqué，A.）33-54（Academic Press，San Diego，CA，2002）. http：//www. sciencedirect. com/science/article/pii/B9780121742317500543.

[149] Williams，R. T.，Wrisley，D. B.，Jr & Wu，J. C. Pressure bonding layer of noble metal to base metal substrate（1991）.

[150] Drew，R. F.，Jr，Schmidt，F. J. S. & Vanduynhoven，T. J. Laser deposition of metal upon transparent materials. （Defensive publication 1979）. http：//www. google. tl/patents/CA1105093A1？c1=en.

[151] Owen，M. D. Laser system and method for plating vias（1997）. https：//www. google. com/patents/US5614114.

[152] Chrisey，D. B. & Hubler，G. K. Pulsed laser deposition of thin films. In *Pulsed Laser Depos. Thin Films*（Chrisey D. B & Hubler，G. K）648（Wiley-VCH 2003）.

[153] Park，B. K.，Kim，D.，Jeong，S.，Moon，J. & Kim，J. S. Direct writing of copper conductive patterns by ink-jet printing. *Thin Solid Films* 515，7706-7711（2007）.

[154] Woo，K.，Kim，D.，Kim，J. S.，Lim，S. & Moon，J. Ink-jet printing of Cu－Ag-based highly conductive tracks on a transparent substrate. *Langmuir* 25，429-433（2009）.

[155] Modi，R.，Wu，H. D.，Auyeung，R. C. Y.，Gilmore，C. M. & Chrisey，D. B. Direct writing of polymer thick film resistors using a novel laser transfer technique. *J. Mater. Res.* 16，3214-3222（2001）.

[156] Pique，A. et al. A novel laser transfer process for direct writing of electronic and sensor materials. *Appl. Phys. Mater. Sci. Process.* 69，S279-S284（1999）.

[157] Kaydanova，T. et al. Direct-write inkjet printing for fabrication of barium strontium titanatebased tunable circuits. *Thin Solid Films* 515，3820-3824（2007）.

[158] Young，D. et al. Dielectric properties of oxide structures by a laser-based direct-writing method. *J. Mater. Res.* 16，1720-1725（2001）.

[159] Sirringhaus，H. et al. High-resolution inkjet printing of all-polymer transistor circuits.

Science 290, 2123-2126 (2000).

[160] De Gans, B. J., Duineveld, P. C. & Schubert, U. S. Inkjet printing of polymers: State of the art and future developments. *Adv. Mater.* 16, 203-213 (2004).

[161] Hudd, A. Inkjet printing technologies. In *Chem. Inkjet Inks*, 3-18 (World Scientific Publishers, Singapore, 2010).

[162] Rioboo, R., Marengo, M. & Tropea, C. Time evolution of liquid drop impact onto solid, dry surfaces. *Exp. Fluids* 33, 112-124 (2002).

[163] Derby, B. & Reis, N. Inkjet printing of highly loaded particulate suspensions. *MRS Bull.* 28, 815-818 (2003).

[164] Tekin, E., Smith, P. J. & Schubert, U. S. Inkjet printing as a deposition and patterning tool for polymers and inorganic particles. *Soft. Matter.* 4, 703-713 (2008).

[165] Wang, T. & Derby, B. Ink-jet printing and sintering of PZT. *J. Am. Ceram. Soc.* 88, 2053-2058 (2005).

[166] Magdassi, S. Ink requirements and formulations guidelines. In *Chem. Inkjet Inks* (Word Scietific Publishers, Singapore 2010). http://www.worldscientific.com/doi/pdf/10.1142/9789812818225_0002

[167] Kodas, T. T. et al. Low viscosity precursor compositions and methods for the deposition of conductive electronic features (2010). http://www.google.com/patents/US20070120096.

[168] Perez, K. B. & Williams, C. B. *Combining Additive Manufacturing and Direct Write for Integrated Electronics—A Review.* (2013). http://utwired.engr.utexas.edu/lff/symposium/proceedingsArchive/pubs/Manuscripts/2013/2013-77-Perez.pdf.

[169] Wallace, D. B., Royall Cox, W. & Hayes, D. J. In *Direct-Write Technol. Rapid Prototyp.* (Piqué, A.) 177-227 (Academic Press, San Diego, CA, 2002). http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780121742317500609.

[170] Nir, M. M. et al. Electrically conductive inks for inkjet printing. In *Ink Jet Inks* (2010). http://www.worldscientific.com/doi/pdf/10] 1142/97898128182258_0012.

[171] Korvink, J. G., Smith, P. J. & Shin, D. -Y. *Inkjet-Based Micromanufacturing* (John Wiley & Sons, Weinheim, Germany, 2012).

[172] Magdassi, S. *The Chemistry of Inkjet Inks.* 20 (World Scientific Publishers, Singapore, 2010).

[173] Forrest, S. R. The path to ubiquitous and low-cost organic electronic appliances on plastic. *Nature* 428, 911-918 (2004).

[174] Van Osch, T. H. J., Perelaer, J., de Laat, A. W. M. & Schubert, U. S. Inkjet printing of narrow conductive tracks on untreated polymeric substrates. *Adv. Mater.* 20, 343-345 (2008).

[175] Perelaer, J., Klokkenburg, M., Hendriks, C. E. & Schubert, U. S. Microwave flash sintering of inkjet-printed silver tracks on polymer substrates. *Adv. Mater.* 21, 4830-

4834 (2009).

[176] Magdassi, S., Grouchko, M. & Kamyshny, A. Copper nanoparticles for printed electronics: Routes towards achieving oxidation stability. *Materials* 3, 4626-4638 (2010).

[177] Hayes, D. J., Wallace, D. B. & Cox, W. R. *MicroJet Printing of Solder and Polymers for Multi-Chip Modules and Chip-Scale Packages*, *Journal of International Microelectronics and Packaging Society* (1999) http://microfab. com/images/papers/imaps99] pdf.

[178] Liu, Q. & Orme, M. High precision solder droplet printing technology and the state-of-the-art. *J. Mater. Process. Technol.* 115, 271-283 (2001).

[179] Cox, W. R. et al. Microjetted lenslet triplet fibers. *Opt. Commun.* 123, 492-496 (1996).

[180] Hayes, D. J., Grove, M. E., Wallace, D. B., Chen, T. & Cox, W. R. Inkjet printing in the manufacture of electronics, photonics, and displays. in 4809, 94-99 (2002).

[181] Fuller, S. B., Wilhelm, E. J. & Jacobson, J. M. Ink-jet printed nanoparticle microelectromechanical systems. *J. Microelectromechanical Syst.* 11, 54-60 (2002).

[182] Grouchko, M., Kamyshny, A. & Magdassi, S. Formation of air-stable copper-silver core-shell nanoparticles for inkjet printing. *J. Mater. Chem.* 19, 3057-3062 (2009).

[183] Yarin, A. L. in *Annu. Rev. Fluid Mech.* 38, 159-192 (2006).

[184] Cheng, S. X., Li, T. & Chandra, S. Producing molten metal droplets with a pneumatic dropleton-demand generator. *J. Mater. Process. Technol.* 159, 295-302 (2005).

[185] Kahn, B. E. The M3D aerosol jet system, an alternative to inkjet printing for printed electronics. *Org. Print. Electron.* 1, 14-17 (2007).

[186] King, B. &Renn, M. Aerosoljet® direct write printing for mil-aero electronic applications. in *Palo Alto Colloq. Lockheed Martin* (2009). http://www. optomec. com/wp-content/uploads/2014/04/Optomec_ Aerosol_ Jet_ Direct_ Write_ Printing_ for_ Mil_ Aero_ Electronic_ Apps. pdf.

[187] Vongutfeld, R., Acosta, R. & Romankiw, L. Laser-enhanced plating and etching—Mechanisms and applications. *Ibm J. Res. Dev.* 26, 136-144 (1982).

[188] Hedges, M. & Marin, A. B. 3D aerosol jet® printing-adding electronics functionality to RP/RM. In *Proc DDMC* 2012 *Conf.*, Berlin, Germany (2012). http://aerosoljet. com/downloads/Optomec_ NEOTECH_ DDMC_ 3D_ Aerosol_ Jet_ Printing. pdf.

[189] Horais, B., Love, L. & Dehoff, R. The use of additive manufacturing for fabrication of multifunction small satellite structures. *AIAAUSU Conf. Small Satell.* (2013). http://digitalcommons. usu. edu/smallsat/2013/all2013/64.

[190] Arnold, C. B., Serra, P. & Piqué, A. Laser direct-write techniques for printing of complex materials. *Mrs Bull.* 32, 23-31 (2007).

[191] Cumpston, B. H. et al. Two-photon polymerization initiators for three-dimensional optical data storage and microfabrication. *Nature* 398, 51-54 (1999).

[192] Campbell, M., Sharp, D. N., Harrison, M. T., Denning, R. G. & Turberfield, A.

J. Fabrication of photonic crystals for the visible spectrum by holographic lithography. *Nature* 404, 53-56 (2000).

[193] Lim, D., Kamotani, Y., Cho, B., Mazumder, J. & Takayama, S. Fabrication of microfluidic mixers and artificial vasculatures using a high-brightness diode-pumped Nd: YAG laser direct write method. *Lab. Chip* 3, 318-323 (2003).

[194] Takesada, M. et al. Micro-character printing on a diamond plate by femtosecond infrared optical pulses. *Jpn. J. Appl. Phys.* 42, 4613 (2003).

[195] Chrisey, D. B. et al. Direct writing of conformal mesoscopic electronic devices by MAPLE DW. *Appl. Surf. Sci.* 168, 345-352 (2000).

[196] Wu, P. K. et al. Laser transfer of biomaterials: Matrix-assisted pulsed laser evaporation (MAPLE) and MAPLE direct write. *Rev. Sci. Instrum.* 74, 2546-2557 (2003).

[197] Deckard, C. R. Method and apparatus for producing parts by selective sintering (1989). http://www.google.com/patents/US4863538.

[198] Kumar, S. Selective laser sintering: A qualitative and objective approach. *JOM* 55, 43-47 (2003).

[199] Wallenberger, F. T. Rapid prototyping directly from the vapor phase. *Science* 267, 1274-1275 (1995).

[200] Zhang, X., Jiang, X. N. & Sun, C. Micro-stereolithography of polymeric and ceramic microstructures. *Sens. Actuators Phys.* 77, 149-156 (1999).

[201] Kawata, S., Sun, H. B., Tanaka, T. & Takada, K. Finer features for functional microdevices—Micromachines can be created with higher resolution using two-photon absorption. *Nature* 412, 697-698 (2001).

[202] Provin, C., Monneret, S., Le Gall, H. & Corbel, S. Three-dimensional ceramic microcomponents made using microstereolithography. *Adv. Mater.* 15, 994-997 (2003).

[203] Gross, M. E., Appelbaum, A. & Schnoes, K. J. A chemical and mechanistic view of reaction profiles in laser direct-write metallization in metallo-organic films. *J. Appl. Phys.* 60, 529-533 (1986).

[204] Gross, M. E., Appelbaum, A. & Gallagher, P. K. Laser direct-write metallization in thin palladium acetate films. *J. Appl. Phys.* 61, 1628-1632 (1987).

[205] Chen, Q. J., Imen, K. & Allen, S. D. Laser enhanced electroless plating of micron-scale copper wires. *J. Electrochem. Soc.* 147, 1418-1422 (2000).

[206] Shrivastva, P. B., Boose, C. A., Kolster, B. H., Harteveld, C. & Meinders, B. Selective metallization of alumina by laser. *Surf. Coat. Technol.* 46, 131-138 (1991).

[207] Bohandy, J., Kim, B. & Adrian, F. Metal-deposition from a supported metal-film using an excimer laser. *J. Appl. Phys.* 60, 1538-1539 (1986).

[208] Bohandy, J., Kim, B., Adrian, F. & Jette, A. Metal-deposition at 532-nm using a laser transfer technique. *J. Appl. Phys.* 63, 1158-1162 (1988).

[209] Mir-Hosseini, N., Schmidt, M. J. J. & Li, L. Growth of patterned thin metal oxide films on glass substrates from metallic bulk sources using a Q-switched YAG laser. *Appl. Surf. Sci.* 248, 204-208 (2005).

[210] Kuebler, S. M. et al. Optimizing two-photon initiators and exposure conditions for threedimensional lithographic microfabrication. *J. Photopolym. Sci. Technol.* 14, 657-668 (2001).

[211] McNeal, M. P., Jang, S. -J. & Newnham, R. E. Particle size dependent high frequency dielectric properties of barium titanate. *Proc 10th IEEE Int Symp Appl Ferroelectr* 2, 837-840 (1996).

[212] Li, B., Clark, P. A. & Church, K. H. Robust direct-write dispensing tool and solutions for micro/meso-scale manufacturing and packaging. In *ASME Int. Manuf. Sci. Eng. Conf.* 715-721 (American Society of Mechanical Engineers, 2007). http://proceedings.asmedigitalcollection.asme.org/proceeding.aspx?articleid=1598546.

[213] Mott, M. & Evans, J. R. G. Zirconia/alumina functionally graded material made by ceramic ink jet printing. *Mater. Sci. Eng. A* 271, 344-352 (1999).

[214] Cesarano III, J. C. & Calvert, P. D. Freeforming objects with low-binder slurry (2000). http://www.google.com/patents/US6027326.

[215] Sachs, E., Cima, M., Williams, P., Brancazio, D. & Cornie, J. Three dimensional printing: Rapid tooling and prototypes directly from a CAD model. *J. Eng. Ind.* 114, 481-488 (1992).

[216] Crump, S. S. Apparatus and method for creating three-dimensional objects (1992). http://www.google.com/patents/US5121329.

[217] Mireles, J. et al. Development of a fused deposition modeling system for low melting temperature metal alloys. *J. Electron. Packag.* 135, 011008-011008 (2013).

[218] Diegel, O., Singamneni, S., Huang, B. & Gibson, I. Curved layer fused deposition modeling in conductive polymer additive manufacturing. *Adv. Mater. Res.* 199-200, 1984-1987 (2011).

[219] Cai, Z., Li, X., Hu, Q. & Zeng, X. Study on thick-film PTC thermistor fabricated by micro-pen direct writing. *Microelectron. J.* 39, 1452-1456 (2008).

[220] Castillo, S., Muse, D., Medina, F., MacDonald, E. & Wicker, R. Electronics integration in conformal substrates fabricated with additive layered manufacturing. In *Proc. 20th Annu. Solid Free. Fabr. Symp.*, University of Texas, Austin TX, 730-737 (2009).

[221] Sun, K. et al. 3D printing of interdigitated LI-ion microbattery architectures. *Adv. Mater.* 25, 4539-4543 (2013).

[222] Russo, A. et al. Pen-on-paper flexible electronics. *Adv. Mater.* 23, 3426-3430 (2011).

[223] Ahn, B. Y., Lorang, D. J. & Lewis, J. A. Transparent conductive grids via direct

writing of silver nanoparticle inks. *Nanoscale* 3, 2700-2702 (2011).

[224] Siegel, A. C., Phillips, S. T., Wiley, B. J. & Whitesides, G. M. Thin, lightweight, foldable thermochromic displays on paper. *Lab. Chip* 9, 2775-2781 (2009).

[225] Dragoman, M., Flahaut, E., Dragoman, D., Al Ahmad, M. & Plana, R. Writing simple RF electronic devices on paper with carbon nanotube ink. *Nanotechnology* 20, 375203 (2009).

[226] Jung, M. et al. All-printed and roll-to-roll-printable 13. 56-MHz-operated 1-bit RF tag on plastic foils. *IEEE Trans. Electron Devices* 57, 571-580 (2010).

[227] Nyström, G., Razaq, A., Strømme, M., Nyholm, L. & Mihranyan, A. Ultrafast all-polymer paper-based batteries. *Nano Lett.* 9, 3635-3639 (2009).

[228] Adams, J. J. et al. Conformal printing of electrically small antennas on three-dimensional surfaces. *Adv. Mater.* 23, 1335-1340 (2011).

[229] Ahn, B. Y. et al. Planar and three-dimensional printing of conductive inks. *J. Vis. Exp. JoVE* (2011). doi: 10. 3791/3189.

[230] Lewis, J. A. & Gratson, G. M. Direct writing in three dimensions. *Mater. Today* 7, 32-39 (2004).

[231] Walker, S. B. & Lewis, J. A. Reactive silver inks for patterning high-conductivity features at mild temperatures. *J. Am. Chem. Soc.* 134, 1419-1421 (2012).

[232] Lewis, J. A., Smay, J. E., Stuecker, J. & Cesarano, J. Direct ink writing of three-dimensional ceramic structures. *J. Am. Ceram. Soc.* 89, 3599-3609 (2006).

[233] Hu, J. & Yu, M. -F. Meniscus-confined three-dimensional electrodeposition for direct writing of wire bonds. *Science* 329, 313-316 (2010) .

[234] Lewis, J. A. Colloidal processing of ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.* 83, 2341-2359 (2000).

[235] Smay, J. E., Cesarano, J. & Lewis, J. A. Colloidal inks for directed assembly of 3-D periodic structures. *Langmuir* 18, 5429-5437 (2002).

[236] Smay, J. e., Gratson, G. m., Shepherd, R. f., Cesarano, J. & Lewis, J. a. Directed colloidal assembly of 3D periodic structures. *Adv. Mater.* 14, 1279-1283 (2002).

[237] Guo, J. J. & Lewis, J. A. Aggregation effects on the compressive flow properties and drying behavior of colloidal silica suspensions. *J. Am. Ceram. Soc.* 82, 2345-2358 (1999).

[238] Therriault, D., Shepherd, R. F., White, S. R. & Lewis, J. A. Fugitive inks for direct-write assembly of three-dimensional microvascular networks. *Adv. Mater.* 17, 395-399 (2005).

[239] Xu, M., Gratson, G. M., Duoss, E. B., Shepherd, R. F. & Lewis, J. A. Biomimetic silicification of 3D polyamine-rich scaffolds assembled by direct ink writing. *Soft Matter* 2, 205-209 (2006).

[240] Therriault, D., White, S. R. & Lewis, J. A. Chaotic mixing in three-dimensional microvascular networks fabricated by direct-write assembly. *Nat. Mater.* 2, 265-271 (2003).

[241] Gratson, G. M., Xu, M. & Lewis, J. A. Microperiodic structures: Direct writing of threedimensional webs. *Nature* 428, 386-386 (2004).

[242] Lebel, L. L., Aissa, B., Khakani, M. A. E. & Therriault, D. Ultraviolet-assisted direct-write fabrication of carbon nanotube/polymer nanocomposite microcoils. *Adv. Mater.* 22, 592-596 (2010).

[243] Michna, S., Wu, W. & Lewis, J. A. Concentrated hydroxyapatite inks for direct-write assembly of 3-D periodic scaffolds. *Biomaterials* 26, 5632-5639 (2005).

[244] Smay, J. E., Cesarano, J., Tuttle, B. A. & Lewis, J. A. Directed colloidal assembly of linear and annular lead zirconate titanate arrays. *J. Am. Ceram. Soc.* 87, 293-295 (2004).

[245] San Marchi, C., Kouzeli, M., Rao, R., Lewis, J. A. & Dunand, D. C. Alumina—aluminum interpenetrating-phase composites with three-dimensional periodic architecture. *Scr. Mater.* 49, 861-866 (2003).

[246] Cesarano III, J. & Calvert, P. D. US Patent 6, 027, 326, 2000; Li, Q. & Lewis, J. A. *Adv Mater* 15, 1639 (2003).

[247] Li, Q. & Lewis, J. a. Nanoparticle inks for directed assembly of three-dimensional periodic structures. *Adv. Mater.* 15, 1639-1643 (2003).

[248] Gratson, G. M. & Lewis, J. A. Phase behavior and rheological properties of polyelectrolyte inks for direct-write assembly. *Langmuir* 21, 457-464 (2005).

[249] Ahn, B. Y., Lorang, D. J., Duoss, E. B. & Lewis, J. A. Direct-write assembly of microperiodic planar and spanning ITO microelectrodes. *Chem. Commun.* 46, 7118-7120 (2010).

[250] Duoss, E. B., Twardowski, M. & Lewis, J. A. Sol-gel inks for direct-write assembly of functional oxides. *Adv. Mater.* 19, 3485-3489 (2007).

[251] Guo, X. et al. Two- and three-dimensional folding of thin film single-crystalline silicon for photovoltaic power applications. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* 106, 20149-20154 (2009).

[252] Yoon, J. et al. Ultrathin silicon solar microcells for semitransparent, mechanically flexible and microconcentrator module designs. *Nat. Mater.* 7, 907-915 (2008).

[253] Smay, J. E., Iii, J. C., Tuttle, B. A. & Lewis, J. A. Piezoelectric properties of 3-X periodic Pb (ZrxTi1 − x) O3-polymer composites. *J. Appl. Phys.* 92, 6119-6127 (2002).

[254] Gratson, G. M. et al. Direct-write assembly of three-dimensional photonic crystals: Conversion of polymer scaffolds to silicon hollow-woodpile structures. *Adv. Mater.* 18, 461-

465 (2006).

[255] Sun, Y. & Rogers, J. A. Inorganic semiconductors for flexible electronics. *Adv. Mater*. 19, 1897-1916 (2007).

[256] Kim, D. -H. et al. Dissolvable films of silk fibroin for ultrathin conformal bio-integrated electronics. *Nat. Mater*. 9, 511-517 (2010).

[257] Hamedi, M., Forchheimer, R. & Inganäs, O. Towards woven logic from organic electronic fibres. *Nat. Mater*. 6, 357-362 (2007).

[258] Dickey, M. D. et al. Eutectic gallium-indium (EGaIn): A liquid metal alloy for the formation of stable structures in microchannels at room temperature. *Adv. Funct. Mater*. 18, 1097-1104 (2008).

[259] Ladd, C., So, J. -H., Muth, J. & Dickey, M. D. 3D printing of free standing liquid metal microstructures. *Adv. Mater*. 25, 5081-5085 (2013).

[260] Trlica, C., Parekh, D. P., Panich, L., Ladd, C. & Dickey, M. D. 3-D printing of liquid metals for stretchable and flexible conductors. 9083, 90831D-90831D-10 (2014).

[261] Rayleigh, Lord. On the capillary phenomena of jets. *Proc. R. Soc. Lond*. 29, 71-97 (1879).

[262] French, S. J., Saunders, D. J. & Ingle, G. W. The system gallium-indium. *J. Phys. Chem*. 42, 265-274 (1937).

[263] Cademartiri, L. et al. Electrical resistance of Ag-TS-S (CH_2) (n-1) CH_3//Ga_2O_3/EGaln tunneling junctions. *J. Phys. Chem*. C 116, 10848-10860 (2012).

[264] Baldwin, D. F., Deshmukh, R. D. & Hau, C. S. Gallium alloy interconnects for flip-chip assembly applications. *IEEE Trans. Compon. Packag. Technol*. 23, 360-366 (2000).

[265] Chiechi, R. C., Weiss, E. A., Dickey, M. D. & Whitesides, G. M. Eutectic gallium-indium (EGaIn): A moldable liquid metal for electrical characterization of self-assembled monolayers. *Angew. Chem. Int. Ed*. 47, 142-144 (2008).

[266] Cheng, S., Rydberg, A., Hjort, K. & Wu, Z. Liquid metal stretchable unbalanced loop antenna. *Appl. Phys. Lett*. 94, 144103-144103-3 (2009).

[267] Palleau, E., Reece, S., Desai, S. C., Smith, M. E. & Dickey, M. D. Self-healing stretchable wires for reconfigurable circuit wiring and 3d microfluidics. *Adv. Mater*. 25, 1589-1592 (2013).

[268] Tabatabai, A., Fassler, A., Usiak, C. & Majidi, C. Liquid-phase gallium-indium alloy electronics with microcontact printing. *Langmuir* 29, 6194-6200 (2013).

[269] Lu, T., Finkenauer, L., Wissman, J. & Majidi, C. Rapid prototyping for soft-matter electronics. *Adv. Funct. Mater*. (2014). doi: 10] 1002/adfm. 201303732.

[270] Nagel, D. J. In *Direct-Write Technol. Rapid Prototyp*. (Piqué, A.) 557-679 (Academic Press, 2002). http://www. sciencedirect. com/science/article/pii/B9780121742317500725.

[271] Campbell, A. N. et al. *Electrical and Chemical Characterization of FIB-Deposited Insulators* (*Sandia National Labs*, *Albuquerque*, *NM*, 1997). http://www.osti.gov/bridge/product.biblio.jsp?osti_id=532558.

[272] Edinger, K., Melngailis, J. & Orloff, J. Study of precursor gases for focused ion beam insulator deposition. *J. Vac. Sci. Technol. B* 16, 3311-3314 (1998).

[273] Edinger, K. in *Direct-Write Technol. Rapid Prototyp.* (Piqué, A.) 347-383 (Academic Press, 2002). http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780121742317500658.

[274] Tjerkstra, R. W., Segerink, F. B., Kelly, J. J. & Vos, W. L. Fabrication of three-dimensional nanostructures by focused ion beam milling. *J. Vac. Sci. Technol. B* 26, 973-977 (2008).

[275] Olivero, P. et al. Ion-beam-assisted lift-off technique for three-dimensional micromachining of freestanding single-crystal diamond. *Adv. Mater.* 17, 2427-2430 (2005).

[276] Matsui, S. in *Springer Handb. Nanotechnol.* (Bhushan, P. B.) 211-229 (Springer, Berlin, Germany, 2010). http://link.springer.com/chapter/10] 1007/978-3-642-02525-9_7

[277] Matsui, S. in *Springer Handb. Nanotechnol.* (Bhushan, P. B.) 179-196 (Springer, Berlin, Germany, 2007). http://link.springer.com/referenceworkentry/10.1007/978-3-540-29857-1_6.

[278] Matsui, S. Three-dimensional nanostructure fabrication by focused-ion-beam chemical vapor deposition. *SPIE Conf. Optomech. Micro/Nano Devices Comp. II.* Boston, MA, October01, 6376, 637602-637602-15 (2006). http://proceedings.spiedigitallibrary.org/proceeding.aspx?articleid=1332448.

[279] Morita, T. et al. Free-space-wiring fabrication in nano-space by focused-ion-beam chemical vapor deposition. *J. Vac. Sci. Technol. B* 21, 2737-2741 (2003).

[280] Dinwiddie, R. B., Dehoff, R. R., Lloyd, P. D., Lowe, L. E. & Ulrich, J. B. Thermographic in-situ process monitoring of the electron-beam melting technology used in additive manufacturing. SPIE Proc. Thermo. Therm. Infra. Appl XXXV. 8705, 87050K-87050K-9 (2013). http://spie.org/Publications/Proceedings/Paper/10.1117/12.2018412.

[281] Dehoff, R. et al. Case study: Additive manufacturing of aerospace brackets. *Adv. Mater. Process.* 171, 19-22 (2013).

第9章 3D打印的工业实现

Edward D. Herderick 和 Clark Patterson

摘要 3D 打印技术的快速成熟加速了由为制造而设计的传统模式向通过设计来制造的新模式的转变。在这个新的模式中，工业设计师完全可以基于功能设计组件，而不受组装技术的限制。为使 3D 打印技术实现其潜在价值，材料和加工专家们必须不断创新并为工业终端用户提供量身定制的解决方案。本章将从三个部分探讨创新点：首先，从工业需求方面简要分析 3D 打印技术的意义；第二，展示 3D 打印技术的潜在应用领域及相关工业案例；第三，预测未来几年该技术的发展方向。

9.1 引言

在过去的 30 年中，3D 打印技术迅速发展成熟，已从一种快速原型技术转变成为一种生产高性能金属和聚合物工业零件的可行的方法。

本章的目的是向读者呈现此技术的最新发展现状，目前是如何实现的，以及未来的发展方向。基于金属和聚合物材料技术研究的高度成熟，本章将着重讨论这些材料的结构性能在工业中的应用。

9.2 3D 打印技术在工业产品中的应用

创建一个工业产品有三个关键步骤：设计、材料和加工过程[1]。当 3D 打印技术早期出现并被用于成型和原型加工时，其成型能力就引起了设计界的注意。实现工业化的关键障碍是可用的工程材料和相关技术数据。制造工艺和材料紧密联系并协同发展，其中一个方面的创新将促进另一方面进一步的创新[2]。这个创新链推动了 3D 打印技术的工业应用。

表 9-1 是对美国材料与试验协会命名的 3D 打印技术的简单回顾，包括其在工业生产上的利弊[3]。其中目前能被用来生产工程材料的技术可以被清楚地分类。具体地说，工程聚合物材料的加工方法是材料挤压和粉床熔合；而金属的加工方法则是粘结剂喷射、粉床熔合、定向能量沉积和薄片层等方法。

表 9-1 美国材料与试验协会对 3D 打印过程、供应商及利弊的阐述

技术类别	简　　介	供应商及技术举例	工业上的优点	工业上的不足
粘结剂喷射	液态粘结剂通过选择性地沉积来结合金属粉末	ExOne 公司 M-Flex，Voxeljet 公司	应用广泛，成本低廉	通常对于复合微结构，可能需要密集的后处理
定向能量沉积	利用热能集中来融化材料达到物质沉积	Optomec 公司激光近净成型，林肯电器复合激光电弧，Sciaky 公司电子束直接制造	可用于原位合金化，耐磨堆焊，修复	直接制造零件困难
粉床融合	热能选择性融粉末层	EOS 公司直接金属激光烧结，3D Systems 公司选择性激光烧结，Arcam 公司电子束熔炼	可用于高分辨率、高密度结构的工程材料（如打印金属可达到>99.5%的密度	相对比较慢，比较贵，制造的零件有限
材料挤压	材料有选择地通过喷嘴或孔	Stratasys 公司熔融沉积成型	可用于工程聚合物，适合大型建筑，高效率	由于光栅表面粗糙，需要支持材料
材料喷射	基础材料的液滴选择性地沉积	Objet 公司 Connex，Optomec 公司 Aerosol Jet	快速，高分辨率，多材质，价格低廉	要求材料与喷射兼容（结构比功能要求更严格）
薄片层叠	片状材料连接形成一个材料整体	Fabrisonic 公司 VHP-UAM、CAM-LEM	适合大型结构（6ft × 6ft × 6ft）（1828.8mm × 1828.8mm × 1828.8mm），金属合金复合材料和电子材料	*Z* 轴方向存在强度惩罚，需要成熟的技术
光聚合固化技术	液体光聚合物选择性地发生感光聚合作用	3D System 公司立体光刻	高效率，非常高的分辨率，价格低廉	工程聚合物缺乏

9.3 工程热塑性材料零件的直接制造

3D 打印技术目前在零件直接生产中最大的工业应用是使用热塑性塑料生产零件[4]。通过激光粉末床熔合 3D 系统的选择性激光烧结，波音公司已经实

现了将工程聚酰胺制备成聚合物通风管道的技术[5]。这个例子表明，通风设备的制造是 3D 打印技术的理想应用。这些零件不承受力，没有很高的结构性能要求，而且形状复杂不适合机械加工和喷射模铸。

图 9-1~图 9-3 展示了使用 Stratasys Fortus 熔融沉积成型工业级打印平台将 Ultem 9085 通过挤压制成的通用管道。熔融沉积成型的 Ultem 9085 具有很高的抗拉强度（10390lbf/in^2，即 71636.6MPa）和很高的热变形温度（333°F，即 167.2℃），且通过了卤素火焰、烟雾和毒性认证[6]。统计了一些关于 Ultem 9085 熔融沉积成型的重要数据集，以提供给设计人员更多的应用实例[7]。



图 9-1　Stratasys 公司使用 Ultem 9085 熔融沉积成型生产的薄壁散热通风管道
（版权：Rapid Prototype and Manufacturing，LLC，Avon Lake，Ohio，2014）



图 9-2　Stratasys 公司使用 Ultem 9085 熔融沉积成型生产的空气引导格栅
（版权：Rapid Prototype and Manufacturing，LLC，Avon Lake，Ohio，2014）

图 9-1 展示了一个薄壁散热通风管道。壁厚只有 0. 050in （1. 27mm）。部分区域可以通过蒸汽平滑后处理来改善缺陷和降低 *Z* 轴方向上的粗糙度，从而防止管道泄漏。3D 打印零件比铸件形状更复杂但却更轻。

图 9-2 显示了一个空气引导格栅。由于该风管中心的叶片有内部曲率，因此不能用机械加工或传统注塑模具的方法制造。图 9-3 所示为连接圆形（管道）和矩形（管道）的高温管道接口。与图 9-2 类似，它很难用机械加工或传统注塑模具的方法制造，但却适用于 3D 打印加工方法。

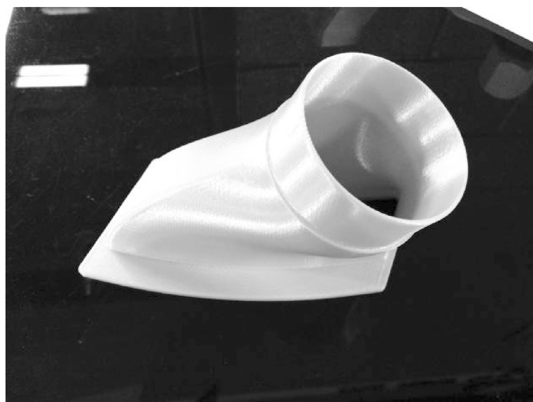


图 9-3 连接圆形（管道）和矩形（管道）的高温管道接口，此接口由 Stratasys 公司使用 Ultem 9085 熔融沉积成型制造

（版权：Rapid Prototype and Manufacturing，LLC，Avon Lake，Ohio，2014）

选择和生产不同材料的能力是 3D 打印的关键特点。根据市场需要，通过修改工具路径，同样设计的产品，既可以使用经济的材料制造，也可以用少量高性能的材料来制造，而不会较大影响库存。图 9-4 展现了这一理论在产品设计中的应用，图中三个一通四的喷嘴显示了 3D 打印的成型能力。左边零件的



图 9-4 三个一通四喷嘴显示出 3D 打印的成型能力

（版权：Rapid Prototype and Manufacturing，LLC，Avon Lake，Ohio，2014）

材质是标准的白色丙烯腈-丁二烯-苯乙烯（ABS），中间零件是用 Ultem 9085 制造的，右边零件是填充聚醚酰亚胺的碳纤维材质，生产全部使用的是熔融沉积成型技术。通过这种方式，设计团队可以根据他们的应用需求有针对性地寻找并选择组件的特定属性，而不需要大规模地改动制造工艺。

还有一些通过 3D 打印加工聚合物的新兴应用。这样的应用多在医疗设备领域，图 9-5 和图 9-6 所示为在医学影像上的应用举例。正常运行时，计算机断层扫描（Computed Tomography，CT）和正电子发射断层扫描（Positron Emission Tomography，PET）扫描仪发射的用于生成图像的 X 射线需要被屏蔽和过滤。以前用来屏蔽射线的铅或其他高能金属通过铸造或机械加工而得到。由于产品需要量相对较少且形状复杂，3D 打印技术就可以用于其中。图9-5和图 9-6 展示了使用熔融沉积成型打印钨负载聚碳酸酯制成的产品。图 9-5 是一个



图 9-5　利用熔融沉积成型打印钨负载聚碳酸酯制成的安装支架

（版权：Rapid Prototype and Manufacturing，LLC，Avon Lake，Ohio，2014）



图 9-6　利用熔融沉积成型打印钨负载聚碳酸酯制成的断层扫描仪的电子安装杯

（版权：Rapid Prototype and Manufacturing，LLC，Avon Lake，Ohio，2014）

安装支架，图 9-6 是一个断层扫描仪的电子安装杯。在这个例子中，复合材料中的钨金属屏蔽 X 射线，同时对整体材料进行了优化调整以匹配铅金属铸件的屏蔽特性。3D 打印能降低库存成本、实现无模制造，以及制造更复杂的产品，从而促进了医疗成像设备的发展。

随着越来越多工程材料的引进，打印热塑性塑料在工业中的应用将不断出现。目前已有超过 8000 种可以用于注射成型的商业热塑性塑料[8]。然而，可以用于 3D 打印的商用聚合物不超过 20 种。但是这些聚合物打印的实现对于填充复合材料和其他高价值的聚合物将有着尤为重要的价值。图 9-7 所示为 3D 打印加工复合材料零件的一个例子，它是以含短碳纤维的聚醚酰亚胺为材料制成的成型工具组件。这种材料具有更高的刚度、较低的热膨胀系数（跟铝相似）和比 Ultem 9085 更高的热导率。经证实，目前这类材料正处于产品开发阶段，预计在未来 1~3 年内就会出现在市场上。

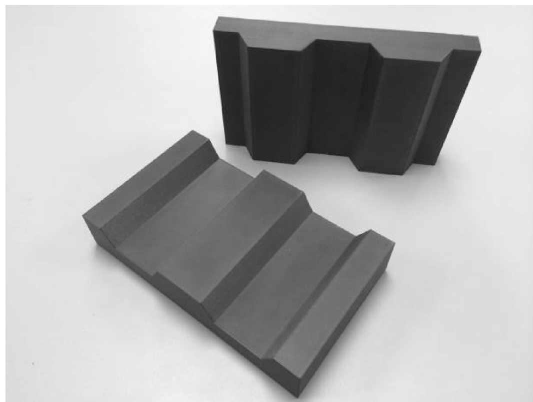


图 9-7　以含短碳纤维的聚醚酰亚胺为材料制成的成型工具组件
（版权：Rapid Prototype and Manufacturing，LLC，Avon Lake，Ohio，2014）

9.4　零件的间接制造

3D 打印的零件被间接用于制造工业产品，如注射成型和铸造等，展现了它在工业实现方面的成熟性，因为这些新工艺自身不需要被重新认证。注射成型是一个成熟的行业，在性能、成本和交货期等方面都竞争激烈。提供造型能力的型芯和型腔工具，其本身的制造费用很昂贵，并且在许多情况下需要长时间（近乎数月）的生产以及交货时间。这就意味着注射成型只有在对于数量为 1000 甚至更多的订单的大批量生产时才是经济可行的，在这种批量生产下工具成本和加工进度可以被许多零件分摊。这使得数量低于 1000 且周转周期

较短的订单变成了由那些创新技术所服务的新兴市场。3D 打印就能够很好地应用在这些市场。

图 9-8 所示为通过目标材料喷射技术制造的用于短期使用的工具，在两片组件形成的空腔中，注入聚合物形成构件。使用类似于 ABS 的聚合物经喷射技术可以将组件在几个小时内打印出来，可以持续在短期内生产 100～200 个组件。主要的困难是，该聚合物的热传导率低于标准的金属工具，为避免工具的损坏，生产周期被延长。对于短期运转的零件，相比于交货时间，周期时间是个有代表性的非决定性因素。在要求较高的温度和耐化学性时，采用熔融沉积成型技术制造的 Ultem 9085 可用于生产高应力的模具和较长运转周期的部分。图 9-9 所示为热塑性弹性体成型的核心和腔套。在这个例子中，腔套中特有的轨道可以允许改变橡胶片顶部和底部的标签功能。

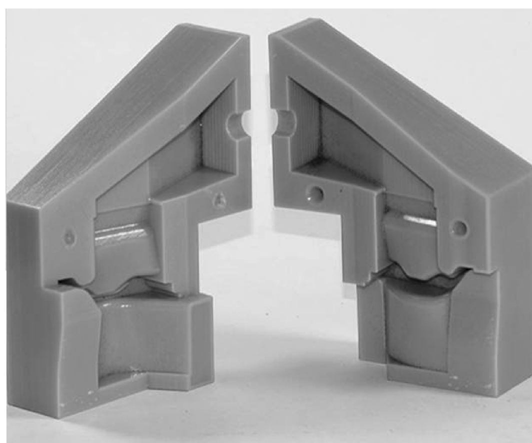


图 9-8　通过目标材料喷射技术使用 ABS 制造的用于短期使用的注射成型工具

（版权：Rapid Prototype and Manufacturing，LLC，Avon Lake，Ohio，2014）

虽然有用，但在许多应用上聚合物模具不能有效地满足注射成型的要求。因此，打印用于注射成型的金属模具就成为了一个需要的方向，例如当模具不能快速得到，或者成型聚合物材料或零件几何形状有困难时。对于打印工具来说生产成本可能较高，但是打印允许在成型时集成冷却通道，这就可以加速生产循环并提高质量，最终使得整体周期成本降低。图 9-10 所示为在 EOS DMLS 平台上，通过激光粉床熔融技术生产的马氏体时效钢注射成型模具。

3D 打印间接制造零件的另一个工业应用是用粘结剂喷射工艺制造金属铸件的砂模和型芯。图 9-11 和图 9-12 所示为在 Voxeljet vx200 平台上，通过粘结剂喷射制造的铝砂型铸模。此应用对于铸造用砂和铸造用树脂的 3D 打印具有特别的意义。



图 9-9 热塑性弹性体成型的注射模具核心和腔套，由 Stratasys 公司的熔融沉积成型技术使用 Ultem 9085 生产制造

（版权：Rapid Prototype and Manufacturing，LLC，Avon Lake，Ohio，2014）



图 9-10 在 EOS DMLS 平台上，通过激光粉床熔融技术生产的马氏体时效钢注射成型模具

（版权：Rapid Prototype and Manufacturing，LLC，Avon Lake，Ohio，2014）

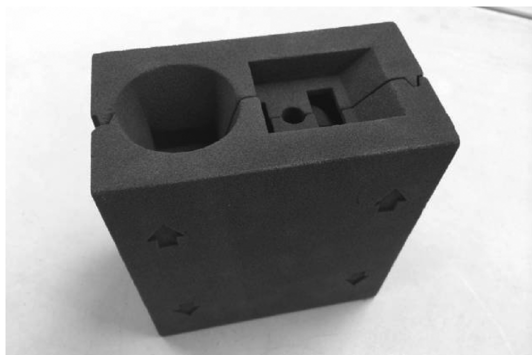


图 9-11 在 Voxeljet vx200 平台上，通过粘结剂喷射制造的一个闭式铝砂型铸模

（版权：Rapid Prototype and Manufacturing，LLC，Avon Lake，Ohio，2014）



图 9-12　在 Voxeljet vx200 平台上，通过粘结剂喷射形成的一个开式铝砂型铸模
（版权：Rapid Prototype and Manufacturing，LLC，Avon Lake，Ohio，2014）

9.5　金属零件的直接制造

用 3D 打印来直接生产金属合金零件是该技术发展最快的一个领域，且已被人们广泛认识[9]。随着科技的日趋成熟，制造商已经发现了该技术的一系列应用领域，例如当因铸造工艺较难、加工成本较贵、供应链能力下降而造成金属件的生产困难或费用昂贵时，3D 打印可以将周转时间缩短到数周，不需要用几个月的时间去等待模具。此外，它也给零件的整合带来了巨大的好处，原先需要钎焊或连接在一起的金属件组装现在可被制成一个单一的零件，这就允许了更大的设计灵活性。

在用激光粉床熔融法制造金属零件的过程中，与零件取向相关的材料和结构形式是零件能否被制造的一个关键因素。图 9-13 所示为加工室中连在加工

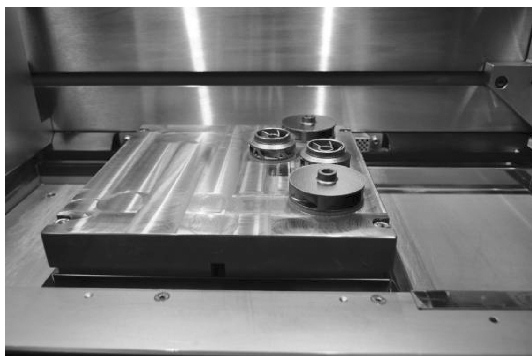


图 9-13　有 EOS DMLS™ M280 加工室里连在加工板上的几种不锈钢 PH1（15-5 Cr-Ni）叶轮原型
（版权：Rapid Prototype and Manufacturing，LLC，Avon Lake，Ohio，2014）

板上的几种不锈钢 PH1（15-5 Cr-Ni）叶轮原型。零件被焊接到了加工板上，支撑材料用来促进热传导，使热量从加工层导出并防止由残余应力引起翘曲。图 9-14 所示为一种由马氏体时效钢 MS1（镍沉淀硬质工具钢合金）生产的高性能汽车摇臂。颜色较轻的部分是留在零件上的支撑材料，以演示在 Z 轴（厚度）方向制造开放空间时需要怎样的支撑。3D 打印这个特殊应用的价值就在于快速周转时间，以保证新件和备件的加工期限和设计自由度。

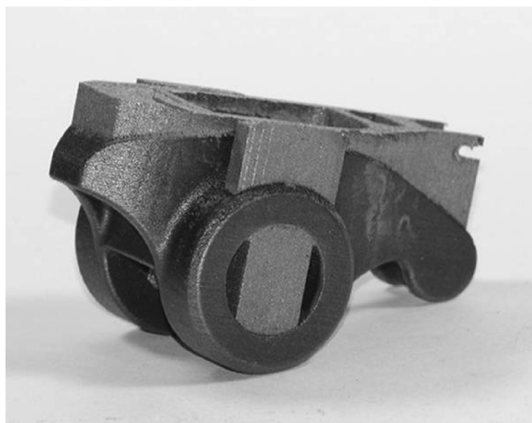


图 9-14 在 EOS DMLS™平台上由马氏体时效钢 MS1（镍沉淀硬质工具钢合金）生产的高性能汽车摇臂

（版权：Rapid Prototype and Manufacturing，LLC，Avon Lake，Ohio，2014）

图 9-15 所示为一个 PH1 不锈钢材料的功能齿轮原型。这个使用激光粉床熔融技术的应用的驱动力就在于该技术能够打印带有不同零件的加工板来快速测试不同的设计。传统的方法需要从坯料开始加工每一个设计。3D 打印可以在全面加工之前进行初始产品的生产。



图 9-15 在 EOS DMLS™平台上生产的以 PH1 不锈钢为原材料的功能齿轮原型

（版权：Rapid Prototype and Manufacturing，LLC，Avon Lake，Ohio，2014）

与工程聚合物在前文中被讨论的原因类似，金属 3D 打印零件同样非常适合于涉及流体运动的应用。图 9-16 所示为一对由 MS1 用激光粉床熔融技术生产的冷却水通道。原来的设计是用三个单独铸造的件焊在一起，而现在是作为一个单体件被打印出来。基于图 9-13 和 9-14 所示的支持材料的一些注意事项，打印供内部流水用的开式冷却水槽时要对边缘的倒角及零件取向进行特别的考虑。图 9-17 所示为另一种更为复杂的水冷却装置，它是一个通过激光粉床熔融技术打印出的单一零件。原始的设计是将六个铸件焊接在一起，这样成本太高。在本例中，使用 3D 打印的整体成型技术省去了连接的步骤，从而达到降低成本的目的，这是传统制造方法不具备的。



图 9-16　在 EOS DMLS™平台上由 MS1 材料生产的水冷却通道

（版权：Rapid Prototype and Manufacturing，LLC，Avon Lake，Ohio，2014）



图 9-17　在 EOS DMLS™平台上由 MS1 材料生产的复杂的水冷却通道

（版权：Rapid Prototype and Manufacturing，LLC，Avon Lake，Ohio，2014）

金属3D打印在涉及流体运动的另一个应用是生产工业泵系统中的高性能叶片。图9-18所示为将图9-13中的PH1叶轮去除支撑材料并整理之后得到的叶轮。3D打印技术允许设计人员从更极端的角度去选择叶轮叶片的数量和形状，以得到性能更好、重量更轻的泵系统，这是传统的铸造或连接技术所达不到的。在像汽车和重型卡车这种制造量大，市场效益低的应用上，叶轮可采用不锈钢-青铜复合材料通过粘结剂喷射技术来制造。这些金属-金属复合材料是合适的材料，粘结剂喷射方法的突出优点是它能加工的零件尺寸较大，大约是激光粉床熔融技术允许尺寸的10倍，同时成本只有后者的1/10。图9-19所示为重型卡车上的液压叶轮，它是在ExOne M-FLEX平台上采用粘结剂喷射技术生产出来的。

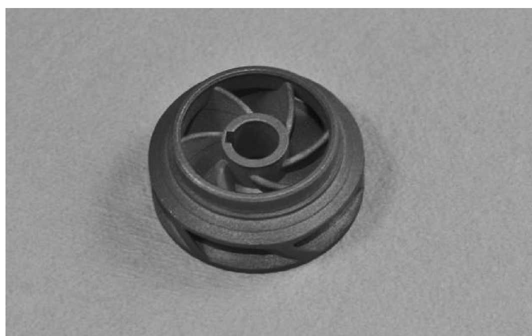


图9-18 在EOS DMLS™平台上由PH1材料生产的叶轮

（版权：Rapid Prototype and Manufacturing，LLC，Avon Lake，Ohio，2014）



图9-19 在ExOne M-FLEX平台上采用粘结剂喷射技术生产的重型卡车上的液压叶轮

注：材料是410不锈钢-青铜复合材料。

（版权：Rapid Prototype and Manufacturing，LLC，Avon Lake，Ohio，2014）

对于难采用熔融技术加工的材料，3D 打印粘结剂喷射技术解决了这个难题。其中一个例子就是用于医疗成像应用的钨聚合物复合材料。图 9-20 所示的 X 射线屏蔽支架和图 9-21 所示的 X 射线准直器都是在 ExOne M-FLEX 平台上使用粘结剂喷射技术打印而成。这些材料被用来取代屏蔽辐射的铅组件，不但减少了病人的放射性元素使用剂量，而且提高了分辨率和成像清晰度。3D 打印的实例应用多集中于减少昂贵的材料，如钨的聚合物，同时按需求管理库存和控制生产精度。



图 9-20　在 ExOne M-FLEX 平台上，由钨聚合物使用粘结剂喷射技术生产的 X 射线屏蔽支架（版权：Rapid Prototype and Manufacturing，LLC，Avon Lake，Ohio，2014）

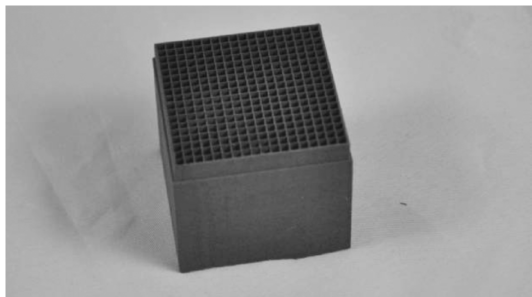


图 9-21　在 ExOne M-FLEX 平台上，由钨聚合物使用粘结剂喷射技术生产的 X 射线准直器（版权：Rapid Prototype and Manufacturing，LLC，Avon Lake，Ohio，2014）

9.6　发展前景

3D 打印也许是一种当今工业制造商使用的颠覆性的制造技术。随着越来越多工程材料的引入，供应链将会继续开发出更多的 3D 打印应用，为客户提供更大的价值（服务）。提高 3D 打印的质量和能力仍然是目前的关键。同时，

由相关主体制定相应的工艺标准、鉴定和认证也是必需的[10]。

随着3D打印技术的不断成熟，在不久的未来，综合计算材料工程将被用来开发用于新工艺和新应用的新材料。同样，结构3D打印和功能3D打印将会融合，支持自定义的药品和物联网的新设备将出现。

参考文献

[1] National Research Council. *Retooling Manufacturing: Bridging Design, Materials, and Production*. Washington, DC: The National Academies Press, 2004.

[2] Schafrik, R. and Sprague, R. Superalloy technology—A perspective on critical innovations for turbine engines. *Key Engineering Materials*, 380, 113, 2008.

[3] ASTM Standard F2792, Standard terminology for additive manufacturing technologies, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2012, www. astm. org.

[4] Wohlers Report. 3D printing and additive manufacturing state of the industry. Annual Worldwide Progress Report, 2014.

[5] Lyons, B., Deck, E., and Bartel, A. Commercial air craft applications for laser sintered polyamides, SAE Technical Paper ATC-0387, Warrendale, PA: Society of Automotive Engineers International, 2009. doi: 10. 4271/2009-01-3266.

[6] Stratasys. Ultem 9085 FDM™ data sheet, Stratasys, http://www. stratasys. com/~/media/Main/Secure/Material %20 Specs %20MS/Fortus-Material-Specs/Fortus-MS-ULTEM 9085-01-13-web. ashx, accessed January 7, 2014.

[7] Maturation of fused depositing modeling (FDM™) component manufacturing, https://americamakes. us/engage/projects/item/455-maturation-of-fused-depositing-modeling-fdm-component-manufacturing, accessed January 7, 2014.

[8] Rosato , D. V. et al. *Injection Molding Handbook*, 3rd edition. Norwell, MA: Kluwer Academic Partners, 2000.

[9] The Economist. Print me a jet engine. *The Economist*, November 22, 2012. http://www. economist. com/node/21567145, accessed January 7, 2014.

[10] Energetics Incorporated. *Measurement Science Roadmap for Metal-Based Additive Manufacturing Workshop Summary Report*. Columbia, MA: National Institute of Standards and Technology, U. S. Department of Commerce, 2013.

第10章　航天工业领域的3D打印

Christian Carpenter

10.1　引言

太空探索之所以如此吸引人，不仅因为它是对未知领域的探究，同时它也是对诸多技术难点攻克的过程。要想了解如何将 3D 打印应用于太空探索，我们必须先了解一下航空工业中的文化、目标以及技术难点。

目前人类空间探索能力增长缓慢的主要原因之一是惧怕失败。这种厌恶冒险的文化使得人们需要较长时间的发展和较长的生产周期以及较高的全寿命周期成本，以确保任务的安全。方法的改进被终止以保持现状或沿用原来的方法，因为新方法被认为是会增加风险的，尽管只要利用合理，新方法总能降低风险。为了振兴太空探索以及发展强健的太空探索项目，这种文化必须改变。

科技很难改变人们对风险的接受度，然而，3D 打印确实是一项革命性的技术，一旦正确地加以利用，则可以显著缩短研发生产计划，降低全寿命周期成本。因此，该技术带来的变革是正常且可接受的。在 John Kotter 的《引领变革》（*Leading Change*）一书中，John Kotter 推荐了八个可持续发展且有意义的变革步骤。本章除了讨论 3D 打印对太空探索的潜在技术影响以外，还将讨论将 Kotter 所述步骤中的三个应用到 3D 打印中，包括变化愿景的发展、短期成功的产生，以及将改变融入文化。

太空探索的愿景在不断地变化，然而，这其中有几个恒定不变的主题，可总结为所谓的 von Braun 范式。简而言之，太空探索的愿景就是实现以下四个目标：

1）具有可常规的、经济上可承受的到达近地轨道的能力。

2）建立近地、天基研究站。

3）月球移民。

4）火星移民。

为了达到这些目标，我们必须发展安全、成本可控的航天运载工具。这个运载工具必须能够促进技术快速地发展与应用，此技术能够最大限度地拓展空间探索的潜能以实现最终的移民目标。运载工具必须支持一系列的功能舱，包括机器人探测和科学研究舱、机组舱、货舱。为了能够展示并采用新的航天器（与之前的多任务集成式航天器不同）以及新的商业模式（例如政府和商用航天发射器供应商），分工明确、模块化的运载工具是必不可少的。探索诸如小行星及火星的卫星等小型天体包括在探索计划之中；然而，用于实现以上四个目标的运载工具同样也能支持探索此类小型天体。

在这个任务构架体系中，需要包括运载火箭、空间飞行器、着陆器，以及包括诸如居留室和实验室等在内的适应月球和火星的基础设施单元。对于小型卫星来说，运载工具的服役寿命为1~5年不等，对于实现移民火星任务则需要大于20年。为确保维持长久的供应链，我们需要研发耐用的运载工具及子系统、替代组件和后勤基础设施。为了支撑整个探索系统以可承担的、及时的方式来实现展望目标，模块化的运载工具是必需的，它支持新运载子系统的展示和接入及替换。国际空间站（International Space Station，ISS）项目已经展示了模块化运载系统是如何支撑广泛的合作和增量式建造，这使得可持续的、长期的探索和开发得以实现。

在太空探索领域中，没有什么比将货物从起点运送到终点更具技术挑战性和成本要求。重力和火箭推进物理学的现实告诉我们，将有效载荷从地球运送到太空中的某个位置需要很大的质量。在发射开始前，一次任务的总质量通常被认为是在发射台上的质量（发射台质量），包括所有的发射质量或在近地轨道上的起始质量（包括所有从运载火箭发射到近地轨道上的质量）。由于一系列文化因素，包括认证文件、系统的复杂性、小批量生产等，我们可以仅根据发射台质量或近地轨道起始质量来大概估计一次航天任务的成本。除非发生如虫洞和曲速引擎等重大物理突破，否则必须解决发射质量问题才能降低太空探索的成本。

除了推进燃料，发射系统的干质量包括所有东西。火箭方程式显示干质量、任务 Δv（速率变化）、由于重力引起的加速以及比冲（或 I_{sp}，用来衡量推进效率，与每英里汽油消耗量类似）决定了执行任务需要的推进燃料量。对于一次特定的发射任务，其中推进燃料的质量占发射台质量的98%以上，剩余的大约2%为干质量。近地轨道卫星的平均起始质量由50%的推进燃料质量和50%的干质量所组成。有四种通过降低质量来降低航天任务成本的方法

可供研究，如下所示（以对航天任务成本影响的程度升序排列）。

1）低成本系统：这种方法主要是降低空间系统的生产成本。

2）低质量（轻质）系统：这种方法主要是降低干质量。通常是依靠低质量材料的应用或设计，但是正如前所述，干质量的降低对推进燃料的所需用量有很大影响。

3）先进的推进器：这种方法主要是通过增加比冲来降低推进燃料的质量，从而通过减小推进燃料罐和结构元件（干质量的重要组成）来降低干质量。

4）原位资源利用：这种方法主要是通过开发技术来减少推进燃料的质量以及干质量，使得任务可以就地取能，这样可以减少运输到目的地的材料。

现在我们已经对太空探索文化和愿景有了一定的了解，并且讨论了所需运载工具和技术的基本特征，接下来我们将开始评估3D打印作为可承受、可持续的太空探索技术的可能性。

10.1.1 低成本系统

航天系统是高度复杂的、小批量制造的系统。这些特征与3D打印的高成本效益优势相匹配。在生产复杂、小批量构件上可降低50%的成本和时间，这点不容忽视，甚至是最具风险规避意识的航天产品制造商也应该予以重视。基于节约成本的优势，许多制造商可能从减材制造转变为3D打印，但是那些真正有助于确保太空探索具有强大前景的创新者们会采取为3D打印设计的理念。这种理念超越了采用打印的构件取代机械加工构件，并过渡到完全利用3D打印的系统设计的基本理念，这种设计理念包括：

1）通过降低对构建支撑物和后加工的需求的设计来降低加工成本。

2）通过整合后加工和装配所需工具的设计来降低工具成本。

3）通过整合构件以减少整体构件数量、连接操作和装配工时的设计来降低人工成本。

处于开发阶段的系统是最适合使用3D打印设计理念的，因为前面提到的制造文化为改变现有的装备系统带来了很大的障碍，甚至是出于降低成本的目的。现在我们来讨论将已经存在的、为减材制造设计的航天产品转变成3D打印产品的过程，以及这当中涉及的成本收益和技术难点。首先我们来看一个包括喷油器和推力室的火箭引擎组件。为了简单起见，我们假设这些构件都是由相同的金属合金制造，并且这些组件适合于现有的几台3D打印机的制造容量。

现有的加工过程可能从为喷油器采购金属板以及为推力室采购铸件开始。

由于我们转而采用 3D 打印方法，因此可以通过采购普通的粉末来降低一半采购量。此外，粉末可以根据后续生产这些构件或其他需要使用相同粉末的构件来大批量采购。除了可以降低采购人工成本外，我们还可以通过将构件调整为某种常用材料来降低追踪材料认证和存货的成本。与盘点、追踪几种不同尺寸的金属不同，我们可以追踪一种粉末编号。3D 打印的这个特点可以降低制造商的常备库存，以降低库存成本。此外，没有政府特种金属条款的影响，同样也能在采购周期上节约成本。由于 3D 打印原材料为粉末，这就使得寻找所需材料更加容易，可大大降低对材料来源、实用性、价格波动的敏感性。

显然，3D 打印可以显著降低采购阶段的成本和所需时间。但是，采用这个方法会面临一些障碍，从而带来一些临时成本，这些障碍包括但不仅限于以下几点：

1）需要新的符合要求的供应商。

2）需要新的符合要求的材料。

3）公司可能没有 3D 打印机，从而需要符合要求的 3D 打印机供应商及其使用方法。

4）改变材料和制造过程可能需要产品的再认证。

这些临时成本必须予以考虑，才能决定 3D 打印是否真的能带来成本收益。可能这些挑战会带来显著的临时成本，但这必须与其他成本节约因素一起综合考虑。单独来看，采购阶段可能不能给产品的一个单一要素带来成本节约，然而可以考虑通过应用到几个产品或生产线来分摊临时成本。但是，在风险规避文化里，通过多产品来促使显著的改变通常被认为是无法实现的，而且如果一旦形成 3D 打印会带来较大临时成本的概念，可能会损害 3D 打印的前景。因此综合考虑所有的因素，确保 3D 打印在合适的时间应用在合适的产品上，实现较大收益和获得文化认同尤为重要。显然，开发阶段对实现 3D 打印有利有弊。

假设采购阶段的分析没有亮点，我们现在准备进一步改进设计。首先，可以简单地比较两个过程之间制造零件的成本。预计成本下降 50% 不足为奇，且已经被证实。尽管可以就此止步，并宣称已成功，但我们的目的是系统地削减成本。在下一步的设计规划中，我们可能会考虑将零件在 CAD 中相结合，作为一个整体将它们打印出来。消除连接过程，如焊接、钎焊过程，能够节省原本巨大的预算成本，同时也能够降低质量风险并提升力学性能。消除连接工艺过程来降低临时性成本，对于新的产品设计也很重要。

在这方面来说，设计的提升已经极大节约了预期成本和时间。此外我们仍然能够通过设计来进一步削减机械加工和预加工的费用。空间探索产品相关的

几个性能通常要求有严格的公差，例如接头、密封或液流通道，而这些通过3D打印无法实现。作为零件，这样的后加工可能是必要的。对于传统的减材加工方法，我们可能会发现，显著的成本都是花在了设计、生产、检验和跟踪工具方面。随着过渡到3D打印，我们有机会在如下几方面降低临时性和续生性的加工成本：

1）确定需要机械加工的关键特征，但是允许非关键特征上出现松的公差配合和粗糙的表面。

2）确定加工方向并且对悬臂结构最小化，以及将对支撑物的需求最少化，因为这些支撑物随后还需要被去除。

3）将预加工整合到设计上，因此这种机械加工可以被碎化且不需要货物的储存或对材料进行追踪。

到此，我们已经开发出了能够大幅度流线化生产，从而带来产品生命周期和预期成本节省的设计。然而，在获取阶段，我们有可能遇到几处设计问题，这包括如下几方面必须被解决：

1）如何保证新设计的热力学性能。

2）是否拥有足够的材料数据使我们的分析让人信服。

这种类型的问题伴随任何新材料或新的加工过程而来，并且确定了如何分析评估特定零件取决于分析方法的成熟度和材料数据库。这些话题将会在下一章中讨论，但是现在值得一提的是，有很多研究正致力于回答3D打印工艺中的这些问题。现在我们假设已经完成了设计，并且准备好开始进行加工制造。

传统的减材制造伴随着长时间编写控制指令，当需要编写新代码时成本会上升。随着3D打印的引入，编写代码的成本显著下降，通过能自动生成代码的切片程序的运用，临时性成本大幅缩减。在减材制造过程中，由于必要的加工使得设置步骤非常繁琐；而在3D打印过程中，由于在设计阶段成功消除了必要的机械加工过程，这使得设置步骤成本大幅减少。在减材制造过程中，废料占据了很大一部分成本，包括边角料、切削液等；然而，在3D打印过程中，不再使用切削液，边角料也大大减少。此外，与支撑物相关的边角料可做成易碎化的，以便能够高效率地低成本处理。最后，对减材制造零件进行返修的成本也是很大的，也同样包括一些难点，例如各机器间工序的排列。在新的3D打印过程中，我们能够发现返修成本的影响大大降低。可以明确的是，3D打印在制造阶段提供了许多优势，但在其他阶段需要克服以下障碍：

1）如何发展并控制构建配置？例如，如果要求构建支撑，那么它们的配置需要被控制吗？

2）如何检验 3D 打印的零件？例如，注射孔是关键的特征，从推进室进行无损检测是困难或不可能的。

3）如何评估、控制、使用以及对原料（粉末）进行重复利用？例如，我们是否被允许重复利用构造中未用尽的粉末材料？如果可以，那么是在何种条件下？

这些问题将稍后在本章中进行讨论，例如设计和分析阶段，正在进行的重大研究正好可以回答这些问题。记录这些非常重要，然而，即使在制造之前从未遇到过这些问题，但是在设计阶段这些因素必须加以考虑。

现在假设已经成功地完成开发阶段并且已经准备好过渡到由几个单元组成的产品之中。对于从研发到生产太空产品来说，一大部分成本用于制图、工作指令及材料的追踪。在这一点上，3D 打印拥有极大的优势，它可以在构建文件中获得主要的质量参数，并且提供了一个固有的质量控制工位，可以极大削减转化为产品的成本。

目前单种材料的打印过程是最成熟的，包括塑料到航空航天用金属材料。无论是旧系统需要替换的零件，还是在新开发系统中的新零件，其开发和生产都可以依靠这些过程来实现。在空间系统中，很少有塑料件，但是空间用金属，如钢铁、铝（特别是 6061 T6）及钛等对人们有极大的吸引力。对于性能优越的零件，铬镍铁合金和二硫化钼/铼等元素是必不可少的。依靠传统加工方法，零件总是从单一材料的原始坯料成型的，3D 打印初期也是以单一材料进行加工成型。采用激光、电子束熔化单一粉末材料的成型过程已经得以应用。自由成型过程，如激光自由成型（Laser Freeform Fabrication，LF^3）和电子束自由成型（EBF^3）为更大尺寸的零件生产提供了可能。

3D 打印中采用单一材料，将对空间产品制造成本有重大影响。目前的方案，假设喷射器、推进室由同样的金属合金制造而成。然而，更现实的方案是将两种不同金属材料进行复合。下面，进行研究多材料 3D 打印在节约成本上的优点。与彩色打印取代黑白打印相同，复合材料 3D 打印将有可能代替目前大部分的 3D 打印过程。这个过程一旦成功，将代替或消除零件的连接和装配，而这正是生产制造周期中风险最高的地方。一些 3D 打印方法，如 LF^3 和 EBF^3 具有这种 3D 打印金属的能力。目前，研究者在多种材料的混合和过渡方面有重大突破。多材料打印使得设计、分析过程更加复杂，因为目前多材料间的过渡分析模型研究还处于起步阶段，各种潜在的材料组合必须进行测试，以确保合格。由于多材料 3D 打印对于成本和预算削减提供了巨大机遇，随着技术的进步，更多的研究将被投入到构建工具和验证过程来支撑其复杂的能力。

阀门是空间系统中最贵并且长久应用的组件之一，正因为如此，3D 打印阀门被认为是空间 3D 打印中一种有效的方法。要想达到这个目的，需要具有紧配合特性的系统，并且具有金属沉积的能力，以及良好的质软材料系统。即使伴随着多材料系统的到来，很可能由于公差的要求，打印的零件需要进行后续加工。因此，成本节约的下一个层面可能依靠多材料的 3D 打印与减材制造相配合，这就是我们所谓的增减材制造，或者是 ASM。目前，我们在此方面找到了部分证据，3D 打印在机械方面的限制，通过整合加工过程中的减材加工可以加以解决。ASM 发挥了 3D 打印的大多数优势，并且保留了最后成型件的高公差配合质量和低表面粗糙度。

总之，对于空间系统来说，通过 3D 打印设计理念的实现，为降低成本和预算提供了很大的机遇。对于获得这些节省来说，仍然存在许多技术问题。许多研究机构正在着手克服这些挑战。下一节，将会探索如何通过降低空间系统总质量来利用这些优势。

10.1.2 低质量系统

再次考虑将现有的产品制作方案转变为 3D 打印，但是这次我们将关注 3D 打印是怎样来减轻产品质量的。太空的发射成本大约是 10000 美元/t，因此减少净重能够显著降低成本。例如，我们将会考虑由以下组件组成的火箭推进系统：

1）结构。

2）辅助燃料箱。

3）平衡陀。

4）火箭引擎。

首先采用 3D 打印方法降低结构重量。3D 打印在设计中所要采取的第一步将是用低密度材料的填充层来代替实体结构，例如带有一个很薄外层的蜂窝结构。从外部来看，这部分看上去是机械加工零件，但是从重量上要减重 80%。采用自由成型设备能够直接实现这种结构，通过粉末铺粉机械设备仅需要移除多余的粉末即可。依靠数字编程技术，能够实现低密度填充材料的自动化生产。而且，未来很有可能开发出更复杂的数字编程技术来优化填充物，从而满足结构强度、刚度和质量。这种降低构件质量的方法对于占 10%~20% 干质量的航空器结构和机械装置具有重要、直接的影响。同样的设计理念可被应用于航天器的各个方面，以便实现明显的质量削减。

下面，我们来看一下辅助燃料箱的设计。辅助燃料箱是一个薄壁的压力容器，通常由合金制成。由于无法在结构上实现填充，因此，下一步降低质量的

方法是优化推进罐的形状设计。必须采用高集成的 CAD 模块、结构和热力学分析工具来决定如何加工成型零件，以满足强度、刚度和轻质的要求。附加的目标搜索工具，例如遗传算法，能够用来开发非直观性的设计，继而能够减少高度工程化的零件的临时性成本。同样的工具能够用于减材制造的零件中；然而，设计过程如果仅使用减材制造成本将变得非常高，这就有可能使得 3D 打印成为这些先进工具发展的驱动力。这种设计理念的应用可包含厚的或薄的实体材料领域，以及低填充物或复杂的开孔形状。在这种情况下，整合辅助燃料箱结构可能会减少零件数量，并且能够消除两个系统组件相连的区域。所有上述过程都能够应用单材料加工实现，但随着逐步向多材料 3D 打印过渡，能够实现材料混合和过渡，从而使辅助燃料箱壁实现质量最优化。复杂的算法需要考虑到不同的尺寸、强度、质量、温度、合金、成本等因素来优化整个零件的材料系统。在此过程中新合金将可能被设计出来，满足更高的异种金属连续过渡的工业设计要求。

如前所述，这种设计理念，能够应用于航天器上。进一步在质量和性能，特别是在热力学和成本方面得到实质性地提高。尤其是在低温推进箱中，平衡推进剂的蒸发和冷却剂的应用是一个行业难点。燃料箱设计成减少热量流入的结构形式，这样不仅能够减轻罐体本身质量，而且冷却剂用量和推进剂蒸发损耗量也会降低。在这种情形下，3D 打印能够为这种困难和挑战提供解决方法。

发动机平衡陀的制造过程，通过之前的设计理念同样可以减轻组件质量，但在 3D 打印之中，最重要的质量削减模式，是将系统视为一个整体，并在多任务系统设计中，将各部分合并之后呈现。发动机平衡陀对于穿过可移动连接处的推进剂供应管路和布线要求很高。如果我们想在平衡架内部找到拥有大量内部自由空间的梁结构，设计人员更倾向于通过将流道和走线等整合到现有的母件中来营造这个空间，从而降低多任务系统的整体质量。有一个例子就是将推进管路嵌入到平衡架结构外壁之中。另外，通过在绝缘体以及平衡架结构中夹入一个中央导体从而取消了圆形导线鞘。尽管取消了导线鞘似乎只节省了很小一部分质量，但由于导线在航天器上的应用数量很多，所以质量和成本将同时显著下降。最后 3D 打印成型的滑环和容许电流和推进剂液体同时通过的推进剂回转接头的开发，将既是挑战也会从中受益。如果考虑整个空间运载器，就能够发现许多系统和零件都遵循这种设计理念，尤其是太阳能电力系统、环境控制和生命支持系统。

最后，简要地介绍一下系统中的最后一部分：火箭引擎。火箭引擎无时无刻不处于高温高压状态下运转。他们是高度复杂的组件，包括阀门、涡轮泵、喷射器、燃烧室和喷嘴等。最佳的火箭引擎质量配置要求实现上述所有要求，

也要求多材料设计及分析工具，其中包括金属、陶瓷、纺织品、复合材料、涂覆材料。火箭引擎的最优化将会导致额外的工作模型的复杂化，这就要求在各种条件下分析测试引擎性能，以确保 3D 打印设计理念能够在所有极端运转条件下得以实施。这种设计及分析工具的出现很可能还需要数年，但是我们开始将这种理念实施到火箭引擎组件上，并深知对未来的期待，那么不久便会取得重大进步。

随着 3D 打印设计理念应用到航空领域，各种挑战也随之而来。为了适应这种变化，复杂结构造型的改进和分析方法的有效性也必须进行讨论。首先，必须改进工具以适应合理的、开源的、以及外骨骼式的设计。而后，转变材料的选择，例如采用复合材料。复合材料的增加，需要找出新合金材料以更换原零件。另外，这些新零件的制造工艺还需要进行新的资格认证，且耗资巨大。3D 打印可以通过低成本和快速样品制造降低这项成本。这种为采用新材料而进行的资格认证将会挑战现有的规范。随着空间任务的成本显著降低，飞行测试新材料，进而进行验证成为一种可以接受的方式，但其他的资格认证法同样还是需要采用的。通过组合组件和系统节约了成本和重量，但失败的风险将可能会上升。分析组件和系统组合方式及其失效模式，对于研究人员来说至关重要。这些问题都需要系统工程学和其工具有极大的提升，才能确保整个系统的成功。

现在可以确认的是，3D 打印能够提供减少空间系统净重的方法。优势与挑战是共存的，这些为实现空间系统的新模式而做出的新设计和分析工具，也将对其他的领域产生重要影响。因此，我们预期市场将会驱动这些工具的开发和实现。这样就给了太空组件制造者很多合作的机会，并使得他们能够专注于太空工业独有的问题。下面，我们将会讨论 3D 打印如何通过开发更有效的推进系统来大幅降低推进剂的质量。

10.1.3 先进推进系统

除了如虫洞和曲速引擎等理论上的工具，可用于支持太空探索的主要驱动系统，是通过热或电的方式驱动的。上一部分，我们讨论了通过 3D 打印来降低驱动系统的成本和质量，然而，3D 打印也可以用来提高推进效率，并降低推进剂质量。因为推进剂质量可以占到整体质量的 98%，任何推进效率的改善对太空探索的能力和可持续性都会有深远的影响。

热驱动系统（高推力驱动）的比冲（油耗）依赖于其燃烧温度，而燃烧温度受限于火箭发动机所用的材料。存储燃料产生的比冲通常在 220~250s 之间，工作温度在 800~1800℃之间。在这个区间的高端，特殊材料如铼和铱必

须用来控制氧化。对于这些依靠高级 3D 打印制成的零件系统使用新合金，不仅可以改善成本和交货时间，同时也可以提高火箭发动机组件的高温性能和结构强度，从而使推进剂产生的温度更高，进而得到更高的比冲。储存的低温双元推进剂产生比冲的范围在 300~452s，其燃烧温度上升到超过 2700℃，这就必须使用再生冷却式组件。3D 打印可以用来嵌入冷却管道，而这些冷却管道过于昂贵或不具备使用减材制造加工的可行性。这种能力可以改进比冲和有提高冷却效率的潜力，从而实现低材料成本。3D 打印的再生冷却通道以及工程辐射屏蔽的融入不仅可以显著改善这些引擎的性能，而且可以提升系统的安全性。比冲范围最高的热推进方式为核热推进，通过核燃料加热推进剂，通常为氢，产生推力及 900s 的比冲。

太阳能电推进系统，利用静电力或电磁力产生 400s 到 10000s 以上的比冲。因为依赖于太阳能产生推力，这些系统有时会被称为低推力推进。现代太阳能动力系统只能提供数千瓦的电力，从而导致推力水平仅在毫牛级别。由于电功率决定推力，电动推进系统需长时期的工作。与高推力热系统相比，电推进系统推进效率较低，总 Δv 增加（通常为 2 倍）。正如我们先前所讨论的，增加 Δv 需要更多的燃料，然而电推进系统通常提供 4 倍的比冲净增，从而可使推进剂质量减少 50%。推进剂质量减少了 50%会极大地改善太空任务的成本。因此电推进的使用在显著增加。3D 打印可以通过改善磁结构、电绝缘体和增强引擎效率的离子光学件来提高电推进系统的效率。然而，一般电动推进系统效率已经高达 50%以上。因此对这些系统的性能的最重要的影响是提高航天器层面的功率质量比，从而增加太阳能电推进系统的总推力潜能。3D 打印的轻量结构的太阳能电池阵列、高可靠性滑环和太阳能电池板驱动器都能够显著地改进太阳能电推进系统，但对太阳能电推进系统效率影响最大的是太阳能电池本身。3D 打印高效、抗辐射，轻质量的太阳能电池是节省推进剂的关键。此外，太阳能电推进系统在高电压水平下运行最好，然而这会给太阳能电池阵列带来一个问题。因为随着电压的增加，产生电弧和离子雾相互作用的风险就会加大。3D 打印可以对太阳能电池和太阳能电池阵列提供完全封装，从而消除这种风险，使在高压下运行的太阳能电推进系统能实现更高的效率和减轻质量。这些优势很容易节省燃料 10%~20%，从而实现太空任务的质量和成本的显著减少。

3D 打印对于电推进和热推进具有许多潜在的优势。我们刚刚开始探索系统，最终的结果是使推进剂质量显著减少。到目前为止，我们关注于如何在地面上使用 3D 打印来减少质量和降低太空物流的成本。下面我们将考虑如何通过总的物流操作来从根本上解决这个问题。

10.1.4 原位资源的利用

原位资源利用是一种空间结构设计理念，即发射任务所用原材料取自目的地，而不是仅仅依靠飞船运输。这种方法仅须运输用于在目的地执行制造所需的材料，因此可大大减少货物质量，降低空间发射成本。这种设计理念的一个延伸就是原位制造，即向目的地运输原材料和制造装备而不是所有可能需要的零件。这种方法为目的地提供了稀缺的原材料，降低了成本。空间3D打印技术在3D打印中会起到关键性作用，但在制造过程将会存在与陆地制造不同的环境，包括低重力、低压力、大的温度变化，以及静电等。因此，这部分我们将讨论对于长时间的太空探索，哪种3D打印技术最有价值。

目前，载人航天任务局限于地球低轨道，国际空间站是主要的研究实验室。国际空间站的内部环境需要考虑到低重力，但同时消除真空压力和温度变化。因此，太空的原位3D打印将在国际空间站中首次应用。一家位于美国国家航空航天局艾姆斯研究园的公司，目前正将一种塑料挤出型3D打印机运到国际空间站，来验证和演示低重力条件下的3D打印。如果演示成功，将会对国际空间站的物流运输产生重大影响，就能使得研究人员只运送原位制造所需的材料，而不需要运输备件，此技术将减少运往国际空间站货物的总质量。另外，原位打印允许研究人员在发射后改变他们的实验计划，以得到更多的试验结果。从长期看，这种技术会显著影响如以火星为目的地的长期载人任务，可以在前往目的地途中或在执行探索任务时制造须更换的零件。

粉床工艺在低重力环境下会有些困难。利用旋转设备创建一个人造重力可能是一种解决方案，但从旋转平台固定和移除工件可能会使情况变得复杂。使用静电在粉末上加力可能是另一种方法，但在电子束设备方面可能会遇到问题。LENS™的粉末喷涂也可行，然而，确保将粉体运送到目标位置而不产生残余粉料则至关重要。自由成型技术如EBF^3、LF^3等采用送丝的方法，看起来很适合低重力环境。随着低重力3D打印的日趋成熟，其在空间站外的应用将会愈加广泛。将外部研究和机器人应用于国际空间站，可有助于太空3D打印的实现。

国际空间站的外部环境存在较多变量，例如温度骤变，真空压力（尽管与现实的深空探测相比，国际空间站确实能够排除气体的干扰，并且在空间站轨道上存在较高含量的氧原子），和静电电荷。空间站每隔90min就绕地球一圈，大约60min在太阳光照下，30min在阴影中运行。交替改变的热力学条件可能会对3D打印的零件产生很大的应力。最初，可以考虑仅在光照或阴影运行中进行打印来限制这种变化，但最终将必须克服这些问题。对于陆地制造的

产品，分层热影像记录技术被用于控制质量，但基于空间的应用则需要对所得数据进行调整以生产出好的零件。机器可能需要旋转或利用旋转加工板来更加均匀地分配太阳能和地球反射到工件的热量。对残余气体进行成分分析，以确保不会因为氧原子或脱气而污染加工件。加工制造时，工件或机器上会产生不同的放电现象，因此，需要特定的接地设备或放电缓解设备。工件的自动移除功能，可以用来简化将工件移动到使用目的地所需的步骤。尽管需要考虑很多不利因素，但国际空间站研究平台为研究太空的 3D 打印技术提供了一个极好的测试平台。正如太空 3D 打印技术所展示的，人们希望它在飞船维修上能够得以利用。

航天器的维修通常是指在轨维修或卫星、飞船升级等。这项技术可能会先在近地轨道验证，然后应用于中地球轨道和地球同步轨道卫星。开发模块化的航天器系统并使用维修车进行原位修复或卫星升级，一些维修或升级操作需要更换或添加模块。原位制造可以生产维修任务以外的组件，修复模块化或受损组件。原位制造可以对宇宙飞船进行维修并延长寿命。同时，通过实行低成本维修和减少送入轨道的卫星的数量和质量来减少发射质量，降低任务成本。例如，可以修补由微小陨石造成的漏洞损坏或修复错误的接线。对于卫星装置，航天器寿命的延长可以对接在主机卫星上为其提供推进和动力，从而大大延长主机卫星任务时间。许多现有卫星没有提供对接设计，而寿命延长卫星和主机卫星的对接过程高度复杂。通过原位制造延长卫星寿命并完成维修任务这一过程，3D 打印可以起到重要作用。

大型任务需要大型结构件，在地球上制造、测试这些构件，之后再部署到空间，其成本非常巨大。例如大型詹姆斯·韦伯太空望远镜，它必须装载在运载火箭整流罩中，需要复杂的太空船设计和复杂的部署机制。随着太空制造技术的成熟，可以在低重力条件下制造质量优化的产品单元，以减少发射质量和成本。太空 3D 打印技术可以原位制造太空飞行器，并且能够从设计和物流理念方面给太空体系结构的制造开辟一个全新的视角。例如，空间飞行器结构的原料将被运到近地轨道用于制造宇宙飞船。类似于在地球上建造建筑，太阳能电池阵列板、电子盒、推进系统等模块化系统零件，可以先于外部结构在轨道上将其安装。当组装完成时，表层将会被封装，甚至将其打印出来。除了结构件，这种制造航天器的方法会对太阳能电池板、散热器和天线的质量有显著影响。此外，作为航天器组件成本和质量的一个重要部分，因为组件在发射过程中可以优化封装、定向和保护，发射负载可以更容易地被装载。当进入轨道后，组件被分解并安装到卫星上。这种方法可以提供给船员大体积的居住环境，对载人飞行任务有很大促进。目前，正在探索

将充气结构运用于制造大的飞船容量，但是在未来，原位制造工艺也许可以提供最佳解决方案。

毫无疑问，人类对太空探索的不断追求，会最终在地球轨道以外的地方制造出太空小型研究站、哨所和定居点。从地球运送物资到可能的目标，如月球、小行星和火星，需要巨大的资金及复杂的物流系统，这就为原位资源利用提供了一个强大的商业契机。其优点之一是可以在目的地发现材料，但最终结果是发射质量的减少和任务成本的下降。对推进剂的评估表明，原位资源利用比其他任何技术对任务中搭载质量的影响都大。很少有人研究原位资源利用对结构的影响，但是我们可以认为利用原位资源建设太空前哨站，将最大程度地减少太空探索的重量和成本。3D 打印，特别是自由成型过程，有可能使原位资源利用对新一代结构担当重要角色。迄今为止，大多数空间构架研究都集中在将结构件运送到目的地，然后再现场组装。一个更加经济的方法是派遣侦察任务机器人（称为勘探者）来分析目的地的材料和地形。在地球上实施类似的任务来对所需的 3D 打印过程加以验证，鉴定材料类型和设施位置。一旦通过验证，机器人将被发送到目的地，寻找材料并提供给自由成型的 3D 打印机器。然后，这些机器打印出探测任务所需要的结构件。月球和火星都覆盖着细小的灰尘，这些灰尘对于粉末 3D 打印可能是有用的，或能为挤出机提供原料。地球、月球和火星的地表层含有二氧化硅、二氧化钛、氧化铝、氧化铁、氧化镁和氧化钙，所有这些物质都可能应用于制造前哨站。从基体材料中分离和存储氧气，可以为太空飞行提供氧气或用于推进的氧化剂。

如果目的地为月球和火星，太空 3D 打印过程将产生新的变量。新的变量很多，有些未在本节提及，我们将简要探讨几个例子。我们感兴趣的大多数目的地都远离太阳，3D 打印的热梯度将比正常值大。我们必须考虑这个因素，与地球上进行的实验相比，它将使太空 3D 打印工艺变得更加复杂。此外，机器在地球、月球的表面移动时，表面也会堆积灰尘，这就需要 3D 打印机器能耐灰尘，并且也需要考虑灰尘在被加工结构件表面的积累，系统也可能需要构建除尘系统。火星上存在尘埃和重要的大气，如果制造过程是在室外进行，制造前哨站外部附属的结构件，必须考虑天气的影响。最后，还要考虑到在这些目的地的信号延迟，还要求所有制造过程自动进行，这就增加了额外的复杂度。在地球上，我们可以暂停坏的加工，执行修复，然后继续或重新启动，然而，在外太空，我们必须将这些功能集成到为原位资源的利用而设计的 3D 打印机器中。积极的一面是，在解决这许多问题的同时，可以制得许多可靠的机器，也可以改进地球的 3D 打印技术。

10.2 发展文化认同

太空产品通常需要在极端环境中运行，这推动了对特殊材料和复杂设计的需求。市面上航天产品的特点是体积小，寿命周期长。太空产品失败对成本和声誉的重大影响，使得制造商要求在产品设计和工艺使用前进行全面的验证。空间产品市场的这些特点导致了长的开发周期和高成本。事实上，空间产品需要 10 年时间从其概念到发展再到首飞是很平常的。其结果是，新的技术是以很慢的速率应用到太空产品。这导致了对低成本与快速交付的需求和高成本及长产品开发周期的供应之间的巨大差距。太空产品制造商正在承受着来自政府和商业客户不断增加的压力，以符合在越来越短的周期提供更小、更快和更便宜产品的电子商业模式。当客户的期望与供应能力显著不相匹配时，如航天产品，就迫切需要一个革命性的变化来解决供给和需求之间的差距。3D 打印技术的发展，为降低太空产品成本和缩短交货时间提供了一个新典范。将 3D 打印技术应用到许多复杂的空间产品的制造预计将使成本减少和进度加快大于 50%。此外，通过 3D 打印来加工新材料将会带来性能更好产品的设计。其结果是，太空产品的制造商热衷于使用 3D 打印技术，并在某些情况下成为 3D 打印的领导者。这不但验证了 3D 打印技术，而且也展示了空间产品制造商愿意回归到阿波罗时代表现出的创新文化。3D 打印有着独特的机会来改变空间产品模式，但是必须要形成对这种设计、分析、制造和测试流程的文化认同。

在规避风险的文化下，安全问题是一个项目中最昂贵的影响。安全问题的解决方案推动漫长而昂贵的调查，并最终导致更冗长和昂贵的生产过程。因此，3D 打印倡导者最重要的步骤是可以采取大力发展文化认同来展示和交流其过程是安全的。质量问题解决有类似的影响，因为它们需要漫长和昂贵的调查，并且通常导致增加生产成本和时间。因此，在建立文化认同中的第二个最重要的步骤是要证明 3D 打印工艺能够生产出可靠的高品质的元件。基于产品开发中的技术难题和开发一个系统所需的时间，长的交货时间是可以接受的。然而，长的时间促成了现有的高成本，因此缩短交货时间可以从根本上减少任务的成本，并且这一惯例对现有成本的影响比硬件的生产花费更显著。3D 打印技术的倡导者都知道，节省 50%的进度是可能的，但很多习惯于长进度的人可能会认为这些说法不切实际并且不可能。因此，倡导者非常注重开发案例研究，来清楚地表明通过 3D 打印运用可以大大压缩开发和生产进度，从而克服这种先入为主的观念和文化。最后是可以使用这些便宜的材料和制造方法的实际系统的开发和生产成本。如同生产进度的例子一样，许多习惯于高成本产

品的人很难相信可以实现 50% 的成本节约。同样，拥护者应制定和交流那些能够证明可以给社会节约成本的案例。对于 3D 打印主张者而言，应当考虑安全、质量、进度和成本方面以及文化规范，以确定什么样的变化将加快航天任务的进程和改善寿命周期成本，这些是非常重要的。

10.2.1 保证安全与质量：3D 打印工艺的资格认证

资格认证过程是一个证明产品或者流程是安全和高品质的过程。资格认证过程必须是全面的，同时要确保几乎不影响产品的生产进度和成本。在一个理想的方案中，每一个航空任务的产品将能够通过测试证明它能够成功地完成任务，并具有显著的余地。然而在现实中，为了进度和成本的最小化，我们必须寻找到通过检验和分析来进行认证的方法。太空产品认证是一个严格的流程，其高度取决于产品的类型，发射与操作的环境和在多数情况下需要考虑具体的操作人员。当与航空工业要求的商业电子产品范例相比时，就会发现由于航天产品市场缺乏相应的标准导致产品需要大量的审核、流程和成本。例如，每个卫星制造商可能拥有他们自己的操作电压和电子接口，你可以想象如果没有一个标准的操作电压和物理接口，家用电器的成本会达到多么高。标准的缺乏就要求 3D 打印工艺的倡导者考虑如何使其既适用于一般的过程，又能够满足特定用户的需求。现在，我们将探索一些对 3D 打印过程进行资格认证的要求。

材料和产品的生产过程也必须是合格的。3D 打印业材料的材料供应商必须建立记录粉末或原料成分和物理性能的标准。必须保持材料的批量可追溯性。必须建立材料妥善处理和回收再利用的流程。在设计师把一种材料系统编入全部的产品开发程序之前需要对材料的性能进行大量的测试。

设计和分析过程必须是合格的。最初，用于减材制造的设计和所使用的分析软件可满足带有减材设计的单一材料的 3D 打印，但随着设计主要利用 3D 打印时，结构和热分析程序可能无法对复杂的结构进行精确地建模，尤其是以一种有效率的方式建模。新的代码可能需要被开发并通过测试来确认可行，来保证生产的零件与分析结果相匹配。企业和政府组织已经理解了这些挑战并在解决这些问题上取得一些进展。一些用于混合材料的打印机已经在市场上出现。然而，设计和认证过程的复杂度连同其成本可能延迟它们在航空业上的发展。此外，在接下来的 10 年中投资于认证单一材料过程的航空公司为规避风险，一般不太可能做出后续投资来发展混合材料设备技术。尽管可能被延迟应用，混合材料的 3D 打印可能在未来 10~20 年比单一材料打印对航空产品产生更深远的影响。由于混合材料进程开发出材料在更多方向的性能，因此有必要进行验证测试来融入和认证这样的转换。可能采用的几何图形和材料组分的范

围是非常重要的，接受合格的数据将会也应该被详细地检查以确保数据的准确性和适用性。

3D 打印过程认证应当与材料、设计和分析认证同步进行。这些过程需要定义和用文件记录所有构建参数，如速度和电源设置等。在构建过程中，零件的温度分布数据、构建室气压水平等，需要记录和保存，以进行后续分析之用。加工好的零件需要测试孔隙率和力学强度。最初，简单形状的零件像铸件被测试，随着几何结构变得更加复杂，可能需要大量的测试。当前建立的支撑和填充结构在很多工艺中是变量，但是太空制造商很可能要求这些成为确定的工艺参数，因为这些支撑和填充可能显著地影响零件最后的力学性能。

材料认证、设计、分析和 3D 打印过程可能是成本昂贵的和繁琐的工作，但是为了保证高品质的太空产品必须被建立。包括保险集团、航天器运营商、航天器制造商和电子元件供应商在内的参与供应链的各个阶层，都应该被强烈鼓励赞同认证活动。在工艺认证漫长的道路上，可以完成短期飞行演示来帮助改善文化认同。

10.2.2 短期成功的实例：缩短开发时间

在太空探索领域这是一个激动的时刻，因为进行低成本常规太空探索的立方卫星以及小型通信卫星的标准已经制定出来。在 2010 年，有超过 100 颗小型通信卫星被发射，大多数由高校进行。在 2014 年，Planet-Labs 这一家公司有望发射 100 个单位的卫星，这是历史上最大的卫星群。如果这种增长趋势继续保持，在不久的未来，我们有望每年完成多于 200 颗卫星的部署。因为立方卫星和小卫星系统成本低并且可以包在分配器里面，可以接受更大的风险，而且可以推迟漫长而昂贵的材料工艺分析，有利于试验和飞行展示。这些小平台可以有机会快速展示 3D 打印在真实任务的材料和设计上的应用，它将产生被大型的太空飞船制造商可以接受的文化所需要的数据和经验。

在最简单的层面，人们可以使用立方体卫星展示将 3D 打印材料应用在太空环境。国际空间站充当一个平台，它可以使立方体卫星应用在太空，并且之后可以带回到国际空间站做后续的研究，或者返回地球。接下来的任务可能包括通过飞行来证明 3D 打印的材料可以用在立方体卫星以及小卫星上。这个发展过程的下一步就是加入 3D 打印生产的电路板和阀门等功能组件。由于失败带来的后果严重，高压和液体推进剂系统将可能是立方卫星和小卫星示范的一个顶峰。进一步来说，一系列装备了 3D 打印头和具备近距离操作能力的立方卫星以及小卫星可以被用来示范自由形式的空基 3D 打印。

立方卫星和小卫星给 3D 打印的拥护者提供了一个绝好的机会，通过低成

本和快速制定计划的实际飞行任务发展文化接受。然而怀疑者仍然提出更大的挑战，他们认为一系列的小型任务收集的数据用于在推动太空探索中采用3D打印终将被证明是没有用的。

10.2.3 文化灌输：在3D打印领域培养劳动力

改变的最后一步就是改变文化，这是一个很困难的任务，完成这个任务需要很多种方法。对于航天任务，有两种方法可以实现。第一种方法在主要的飞行任务中发射3D打印组件。一旦一个零件成功用于一个主要的发射任务，规避风险的文化就会介入，修改现在的系统几乎是不可能而且很昂贵。这个方法是好的，但是它必须依赖少量长时间和较高费用的任务。然而，第二种可靠性较高的方法是培养新的劳动力采用新方法去做这件事。对于3D打印，为了促进这一加强文化的过程，许多领域需要培训。

设计和分析工程师需要培训人们如何设计3D打印的系统和组件。我们可以预测通过前文提到的质量问题可以促进这种改变。个人可能认为，专业构建工具被增加到工作中，设计者将会关注零件将会太复杂以及设计成本将会增加。此外，随着这个过程的逐步出现，设计者可能变得具有挫败感，他们发现再次设计需要考虑过程的发展或者交替过程设计的融合。3D打印的支持者可以通过及早地用为3D打印而设计的理念、可行的过程，以及一些展现了长期成本和时间节约的案例，来培训设计者以加快这个改变。此外，管理者会通过整合新的CAD工具的培训来促进改变。

作为设计工程师，对热分析和结构进行分析将会共享许多相同的问题，然而分析工具可能会滞后设计工具。此外，设计和分析过程有可能在未来合并，分析师为了提高及规避质量风险，将需要了解更多的设计过程以发现、获得和沟通建议。分析人员需要进行设计人员类似的训练，我们有必要发展用于设计和分析的通用训练。

制造和工业工程师很可能支持3D打印的使用。但是，合并任何新的过程都将至少会面对某种程度的怀疑。对于许多3D打印零件，很难实行以无损检测的方法去检测缺陷部位，包括气孔及内部缺陷和表面缺陷。此外，一些零件可能会要求后期加工会使人们得出一个结论，3D打印节约的成本极少。为了说服别人这个想法是合理的，提倡者需要一个明确的制造计划，包含打印、后期加工、检测和装配。在节约成本被证实之前，成本评估也是需要的并且以上提到的可能要求考虑不止一个部分。为获得认可，对现有的流程、缺陷、新的检查方法等进行早期培训是至关重要的，在新的培训过程中，倡导者需要具有耐心。

对于文化认同，标准和资格很关键，就像早期低成本平台上的飞行演示。尽管进行了资格认证和飞行表演，3D 打印文化在被认可和流行之前，空间产品制造商将可能花费很长的时间，但是早期的采纳者和倡导者可以通过采取交叉培训计划的措施加快 3D 打印技术的渗透，这个计划包括新工具的覆盖，风险和消除方法，细节制造，检查和测试计划以及案例研究。携手发展宏大的培训项目，太空工业倡导人士才会加速 3D 打印文化被接受的进程。

10. 3 结语

太空制造目前很昂贵并且要求十年或者数十年注入新的技术。对于大部分零件，3D 打印能够减少大于 50%的成本和周期，这意味着可促进更多经济上可行的太空探索。3D 打印可以促进系统设计和太空任务构架的提升，这些可极大促进持续的和可行的太空探索。在接下来的五到十年中，我们有望看到单一成分材料获得认可利用。在接下来的十年到二十年，我们有望看到混合材质进入太空制造领域。在遥远的未来，我们有望看到太空 3D 打印得到广泛的应用。伴随着强劲的工业培训和认证项目以及廉价的飞行演示，拥护者们能够加速文化认同并开发出一个新的可以负担的和可持续的太空探索的范例。

第11章 材料领域的3D打印与创新

11.1 引言

在过去的二十年中，使用例如复合材料和功能梯度材料（FGMs）等新材料来制造复杂的、近净成型结构取得了重大的进展。一些产品也已经商品化，应用于汽车、航空航天和消费产品。20 多种 3D 打印技术已经被开发应用，其中使用非常频繁的技术是立体光刻（SLA）技术、三维打印（3DP）技术、熔融沉积成型（FDM）技术、选择性激光烧结（SLS）技术、选择性激光熔化（SLM）技术和激光金属沉积（LMD）技术（Guo 和 Leu，2013）。几种材料（包括聚合物、陶瓷、金属和它们的复合材料）已经被成功应用于 3D 打印，见表 11-1。例如液态光敏树脂已经被用作 SLA 的原料，熔融沉积成型技术使用了热塑性塑料、热固性塑料和长丝状蜡。粉末状原材料适用于 SLS、3DP 和 LMD 技术。

表 11-1 制造复杂组件使用的重要 3D 打印技术和材料

3D 打印技术	原材料形式	材料类型	材　　料
SLA	液态	聚合物材料	光固化树脂
		陶瓷材料	SiO_2、ZrO_2、Al_2O_3 及其他陶瓷材料的悬浮液
3DP	粉末	聚合物材料	丙烯酸塑料、蜡
		陶瓷材料	SiO_2、ZrO_2、Al_2O_3、CaP 陶瓷，砂和莫来石
		复合材料	高分子基、陶瓷基和短纤维增强复合材料
SLS	粉末	聚合物材料	聚酰胺 12，GF 聚酰胺和聚苯乙烯
		陶瓷材料	SiO_2、ZrO_2、Al_2O_3、ZrB_2、CaP 陶瓷，石墨，生物玻璃，砂和莫来石
		复合材料	金属基、陶瓷基、高分子基、纤维增强复合材料

（续）

3D 打印技术	原材料形式	材料类型	材　　料
FDM	丝状或糊状	聚合物材料	PC、ABS、PC-ABS、ULTEM
		陶瓷材料	PZT、Si_3N_4、Al_2O_3、SrO_2、SiO_2、CaP 陶瓷和莫来石
		复合材料	聚合物基、短纤维增强复合材料
LMD/SLM	粉末	金属材料	不锈钢、钴铬钼合金、Ti 及 Ti 合金、Ni 基合金、铝合金、铜合金
		复合材料	金属基、陶瓷基、颗粒增强复合材料
		功能梯度材料	金属-金属、金属-陶瓷、陶瓷-陶瓷功能梯度材料

来源：Guo，N.，Leu，M.C.，*Front. Mech. Eng.*，8，215-243，2013.

应用 3D 打印技术以商业上可用的单一材料（聚合物、金属和陶瓷）来制造近净成形组件的过程大部分已经被设备制造商优化。因此，用户在制造组件时只需使用制造商规定的工艺参数即可。但是，在这些 3D 打印技术中使用定制材料似乎是困难的，因此开发使用如复合材料和功能梯度材料等新材料的结构就变得很困难。例如：为了达到较高的性能，复合材料必须由具有较大容积率的增强物来制造，这些增强物的方向和排列要可控（与负载有关），要具有适当的可连接性，并且在需要的时候能够展现出微结构的层级。另外，这些复合材料需要加工到近净形，以消除与传统机械加工有关的问题。使用常规的制造工艺很难制造这种新型的复合材料。

除了能够提供灵活的几何设计之外，最近 3D 打印技术发展到能够对材料设计量身定做（例如复合材料、中尺度成分变化材料、三维成分变化材料和多功能材料），以及将它们与复杂的几何设计高效地结合。有效地利用 3D 打印技术在开发新型材料或结构中的能力将能够缩短材料更新换代的时间。因此，全世界一些研究团队正在关注创造开发新的材料，这些材料具有更好的功能、性能和不断减少的对环境的影响。考虑以上因素，本章的第一部分将主要关注 3D 打印技术在材料创新中的应用，如复合材料、纳米复合材料和多功能材料。在第二部分，我们将会讨论由 3D 打印技术带来的创新设计。

11.2　3D 打印用复合材料

在过去的十年里，3D 打印技术已经被应用于制造复合材料，但是其潜力

仍有待发掘。3D 打印技术和复合材料制造的结合为探索定制材料开启了新的大门（Wohlers，2010）。在众多可用的3D 打印技术中，只有一部分技术表现出了制造复合材料的潜力，包括 SLS/SLM、LENS™、LOM、SLA、FDM、3DP 和 UC（Kumar 和 Kruth，2010）。然而，大部分的研究集中在聚合物基复合材料，而对金属基复合材料的研究比较有限。使用 3D 打印技术制造陶瓷基复合材料的报道很少，因为这种材料的制备过程面临很多挑战。因此，我们在这里着重研究使用不同的 3D 打印技术制造金属基复合材料和陶瓷基复合材料，但是也会简要地讨论聚合物基复合材料。

11.2.1 金属基复合材料

陶瓷增强的金属基复合材料能够表现出陶瓷和金属的双重性能（Tjong 和 Ma，2000）。众所周知，与金属制品相比，往金属基中添加陶瓷增强物能够提高其强度、断裂韧性、刚度、疲劳强度和耐磨性（Mortensen 和 Llorca，2010）。在连续或非连续增强复合材料中，包括颗粒与须状物或者短纤维的非连续增强的金属基复合材料已得到了特别关注，因为它们的成本更低，而且复合材料具有各向同性（Tjong 和 Ma，2000）。

在最近几年中，以激光为基础的 3D 打印技术已经被广泛地应用于制造金属基复合材料 3D 结构或用于涂层以改善材料的性能（Kumar 和 Kruth，2010）。这些技术包括激光直接制造（DLF）（Hong 等，2013）、激光近净成型（LENS™）技术（Banerjee 等，2003b；Balla 等，2012）、直接金属沉淀（DMD）技术（Hong 等，2013）和基于粉末的技术，如 SLS/SLM（Lu 等，2000）。金属基复合材料的特性取决于增强物的大小、分布和容积率，以及基体和增强物的界面特性 Tjong 和 Ma ，2000。这些技术所具有的一种特殊的特征是它们能够将增强物通过非原位方式（在复合材料制备的过程中单独制备增强相，然后添加到基体中）或原位方式（在复合材料制备过程中同时制备或合成增强相）加入（Tjong 和 Ma，2000）。在非原位的金属基复合材料中，增强相的大小取决于初始粉末材料，而原位合成的金属基复合材料中包含均匀分布的精细陶瓷相，这提供了更优良的力学性能。另外，3D 打印技术能够应用于在复杂形状的金属基复合材料组件中制造功能梯度材料，由于能够在激光加工过程中很快冷却下来，因此这种组件具有精细的微结构。

不同的非原位增强金属基复合材料已经通过 SLS/SLM 技术进行了研究，例如 WC-Co 复合材料（Laoui 等，2000；Maeda 和 Childs，2004；Kumar，2009），WC-10%Co 颗粒增强 Cu 基复合材料（Gu 和 Shen，2006、2007），(Fe，Ni)-TiC 复合材料（Gåård、Krakhmalev 和 Bergström，2006），Al-7Si-

0.3Mg/SiC 复合材料（Simchi 和 Godlinski，2008），SiC 颗粒增强 Al-MMCs（Ghosh、Saha 和 Kishore，2010；Ghosh 和 Saha，2011）。Gu 和 Shen（2007）使用直接金属激光烧结的方法制备了亚微米级的 WC-10%Co 颗粒增强 Cu 基复合材料。随着增强物的增加，Cu 基复合材料的致密性下降［在 20%（质量分数）时］，在 40%（质量分数）时发现了带有严重颗粒聚集的非均相微结构。激光烧结已被用来制造超高温陶瓷复合材料。可以使用激光烧结来制造硬度达到 11.4GPa 的高密度（>92%）多层 Ti-ZrB_2 混合物（Sun 和 Gupta，2011）。另外，在制造过程中，通过复合材料组成元素之间的反应来原位合成增强物，被认为是一个能够获得更多均相微结构的更加有潜力的方法（Tjong，2007）。Dadbakhsh 和 Hao（2012）以及 Dadbakhsh 等人（2012）研究了使用 SLS 以 Al/Fe_2O_3 粉末混合物为原料来加工 Al 基复合材料零件。加入 Fe_2O_3 极大地影响了用 SLM 制造颗粒增强 Al 基复合材料的能力。当前，多种材料增强物被建议用来改进 Al-MMCs。Ghosh、Bandyopadhyay 和 Saha（2014）使用包含 Al、TiO_2 和 B_4C 的预先混合的粉末直接进行激光烧结，这些物质发生原位反应，在 Al 基中形成 Al_2O_3、TiC 和 TiB_2 等增强物。Gu、Shen 和 Meng（2009），以及 Gu 等人（2009）使用高能量球磨机用 Ti-Al-C 复合材料粉末制备了原位形式的 TiC 增强（$TiAl_3$+Ti_3AlC_2）基质复合材料。通过 Cu-Ti-C 和 Cu-Ni-Ti-C 粉末混合物合成的原位 TiC 增强 Cu 基复合材料表明，添加 Ni 能够增强 Cu 和 TiC 颗粒之间的润湿性，因此能够改善激光制造零件的微观结构和表面性质（Lu 等，2000）。尽管以上研究表明了 SLM 在制造近净成型金属基复合材料中的能力，但 SLM 过程中一个主要的缺陷是较高的孔隙率，这会降低其力学性能。为了获得全密度，可通过添加微量的稀土元素来降低熔体的表面张力（Gu 等，2007），或者用添加多孔材料的方法（Kumar，2009）。另外一个用 SLM 加工金属基复合材料的困难是球化效应，刚刚熔化的材料不会在基底中变湿，从而导致形成断裂的液体圆柱体和凝固之后粗糙的表面（Dadbakhsh 等，2012）。可以通过增加能量输入的方法来降低球化效应，如增加激光扫描功率、降低扫描速率或者减少粉末层的厚度（Gu 和 Shen，2009）。

在直接金属沉积（DMD）技术中，高能量的激光能使半成品的表面熔化，同时将粉末（陶瓷或金属）注射到金属槽中。取决于激光束和粒子的相互作用以及熔池温度，注入的颗粒会与熔化的基体发生原位反应，或者只发生最小的化学反应而被截留在基体中。过程参数，如激光的功率、扫描速度和粉末流，都对复合材料的微观结构和性质有影响。可以使用 LENS^{TM} 使一些非原位增强的金属基复合材料涂层发生沉积。表 11-2 总结了使用激光 DMD 技术制造非原位增强金属基复合材料的不同材料系统。

表 11-2　LENS™中用于直接制造非原位增强金属基复合材料的材料

序号	材　　料	复合材料	参 考 文 献
1	WC-Co	MMC	Xiong 等,2008
2	WC-12%Co	MMC	Balla、Bose 和 Bandyopadhyay,2010a
3	Ti,SiC	TMC	Das 等,2010
4	Ti,SiC	TMC	Das 等,2011
5	Ti,TiN	TMC	Balla 等,2012
6	Ni,TiC	MMC	Zheng 等,2010
7	Ni,SiC	MMC	Cooper 等,2013
	Ni,Al_2O_3		
	Ni,TiC		
8	铁铬镍合金 718,TiC	MMC	Hong 等,2013

DMD 技术还可以用来沉积原位合成的金属基复合材料。对原位合成的陶瓷增强钛基复合材料（TMC）已经进行了广泛的研究。在不同类型的增强物中，TiB 是 Ti 基质中最好的材料，因为它具有较高的弹性模量、类似的热扩展系数和最小的残余应力，以及与 Ti 基之间优异的界面结合性能（Banerjee 等，2003b）。早期有关通过 DMD 方法制造 TiB 增强 TMC 涂层的研究使用 Ti、B 或 TiB_2 作为原料，涂层具有显著改善的摩擦性能（Banerjee 等，2003b；Wang、Mei 和 Wu，2008）。Samuel 等人（2008）展示了使用 LENS™技术制造的可用于整形外科手术的原位形式的硼化物增强 Ti・Nb-Zr-Ta 合金。他们发现 Ti-Nb-Zr-Ta 合金中均匀分布的精细的硼化物增强相可以极大地提高其耐磨性能。

原位合成的 TiB+TiN 增强 Ti6Al4V 合金复合材料涂层被成功地沉积在 Ti 上，这种复合材料是使用 LENS™方法以预混合的 Ti6Al4V 和 BN 粉末为原料制成的（Das 等，2012）。在 BN 和 Ti 的原位反应中，会形成一种带有均匀分布的 TiB 和 TiN 强化物质的新型微观结构。如图 11-1 所示，包含 TiB 纳米棒的微观结构，分布在基质中，形成了准连续网络的体系结构。通过 LENS™制造的原位合成 TiB-TiN 增强 TMC 具有高硬度、高模量和耐磨性（Das 等，2014）。Zhang、Sun 和 Vilar（2011）对原位制造的（TiB + TiC)/TC4 复合材料进行了研究，其中使用了激光直接沉积技术以同轴的方式输送 TC4 和 B_4C 混合粉末。微观结构显示了针状和棱柱形的 TiB、颗粒状的具有少量未反应的 B_4C 的 TiC。研究表明，未反应的 B_4C 削弱了自身与钛基的界面结合，导致机械性质的退化。复合材料的薄壁结构如图 11-2 所示。

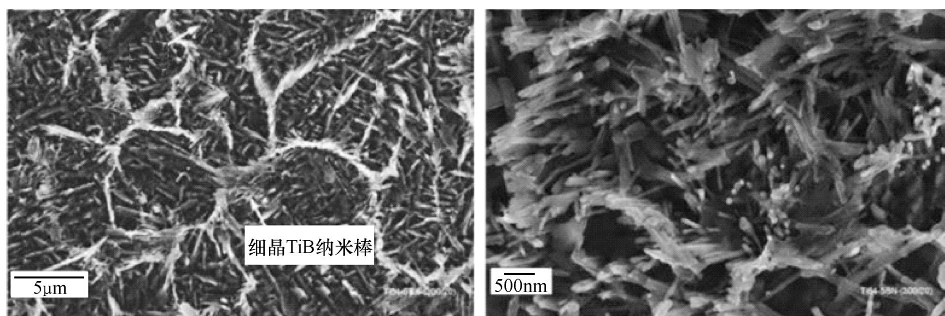


图 11-1 激光处理的包含 TiB 纳米棒的 TiB-TiN 增强钛基复合材料涂层的场发射扫描电子显微镜微观结构

（转载许可：Das，M et al.，*J. Mech. Behav. Biomed. Mater.*，29，259-271，2014）

Li（2009）和 Gopagoni 等人（2011）研究了原位形式的 TiC 增强 Ni 基金属基复合材料。元素 Ti 和 C（石墨）在 Ni 熔池之间发生的原位反应生成了带有细化的、均匀分布的碳化物析出相的 Ni-TiC 复合材料。与通过激光沉积得到的纯 Ni 相比，这种新型的原位复合材料具有强化的微硬度和摩擦性能。原位合成的金属基复合材料表现出了均匀分布的硬陶瓷相，这为其提供了较大的硬度，而金属基能够提供一定的韧性。LENS^{TM} 技术也可以像单步制造覆盖在复杂形状件上的涂层一样，用来制造功能性分级涂层，而这些用传统的加工工艺是不可能实现的。

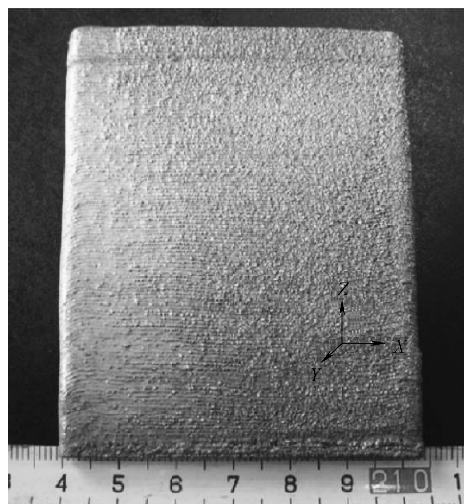


图 11-2 激光直接沉积得到的（TiB + TiC）/TC4 薄壁复合材料

（转载许可：Zhang Y. Z et al.，*J. Mater. Process. Technol.*，211，597-601，2011）

11.2.2 陶瓷基复合材料

陶瓷基复合材料有很多应用，可以在国防、航空和能源储存设备中作为高温和高性能的材料使用（Sommers 等，2010）。然而，并没有对陶瓷基复合材料的 3D 打印技术进行过很好的研究，文献中报道的资料非常有限。最常见的

制造致密与多孔陶瓷部件的 3D 打印技术为 3DP、LOM、SLS 和选择性激光凝胶（Selective Laser Gelation，SLG）技术。在不同的陶瓷中，基于陶瓷基复合材料的 SiC 的 3D 打印技术已经得到了广泛的报道（Griffin、Mumm 和 Marshall，1996）。LOM 是一种非常有潜力的技术，可以用来制造纤维增强的 CMC。在 LOM 制造陶瓷纤维的过程中，通过铸造而来的陶瓷胶带片被粘胶以层层相连的方式结合制得。在 LOM 过程中，通过加热的金属板或滚轴可以使层与层之间的结合活化。Klosterman 等人（1999）使用 LOM 技术生产了单片 SiC 陶瓷和 SiC/SiC 复合材料。他们使用陶瓷级基于碳化硅纤维的酚醛树脂预浸料与单片 SiC 陶瓷片交替层层连接。然而，研究发现这些陶瓷基复合材料的弯曲强度很低，因为层与层间的结合很弱。Weisensel 等人（2004）使用 LOM 技术研究了生物形态 Si/SiC 复合材料的制造。多孔碳预制件由热解纸张制得，酚醛树脂可用作粘结剂，然后进行热解。随后使用液态硅来浸湿网状结构，形成 Si/SiC 复合材料。此复合材料的弯曲强度为（123±8）MPa～(130±10)MPa。

从 20 世纪 90 年代早期开始，SLS 就成了一种有名的制造陶瓷件的 3D 打印方法。然而使用 SLS 方法制造陶瓷件更加具有挑战性，因为它们具有很高的熔点、很低或者没有可塑性，以及很低的耐热冲击性能。制造陶瓷件的 SLS 方法可以分为直接技术和间接技术。在直接 SLS 技术中，使用激光束来加热陶瓷粉末，形成固相烧结或熔化松散的粉末层。在间接 SLS 技术中，通过聚合物粘结剂进行粘合。初始陶瓷原型件随后被除粘，并且通过烧结能够增强其密度和强度。Stevinson、Bourell 和 Beaman（2008）研究了使用间接 SLS 技术来制造 Si/SiC 复合材料结构。得到的净成型的 Si/SiC 复合材料具有很高的热稳定性。Liu、Shen 和 Liao（2011）证明了结合 SLS 和溶胶-凝胶技术的 SLG 技术能够用来制造陶瓷基复合材料零件生坯。在此工艺中，将不锈钢（316L）粉末与硅溶胶充分混合，然后使用激光束将硅溶胶挥发掉，得到的凝胶就能够将颗粒连接在一起形成复合材料的原型件。使用 SLG 技术制造的金属-陶瓷复合材料零件生坯如图 11-3 所示，这种材料的表面抛光度为 32μm（R_z），尺寸偏差为 10%。

3DP 是另外一种制造陶瓷复合材料的方法。已经使用 3DP 技术和后处理工艺成功制造出了不同的陶瓷基复合材料，如 Al_2O_3/Cu-O（Travitzky 和 Shlayen，1998；Melcher 等，2006）、Si/SiC（Moon 等，2001）、$TiAl_3/Al_2O_3$（Yin 等，2006）、$Ti_3AlC_2/TiAl_3/Al_2O_3$（Yin、Travitzky 和 Greil，2007）、$NbAl_3/Al_2O_3$（Zhang、Travitzky 和 Greil，2008）与 Al_2O_3/glass（Zhang 等，2009）。另外，使用 3DP 技术制造的多孔陶瓷预制件可以进一步地通过在其上进行活性金属浸润来制造复杂的具有定制的增强物/基体分布的陶瓷基复合材

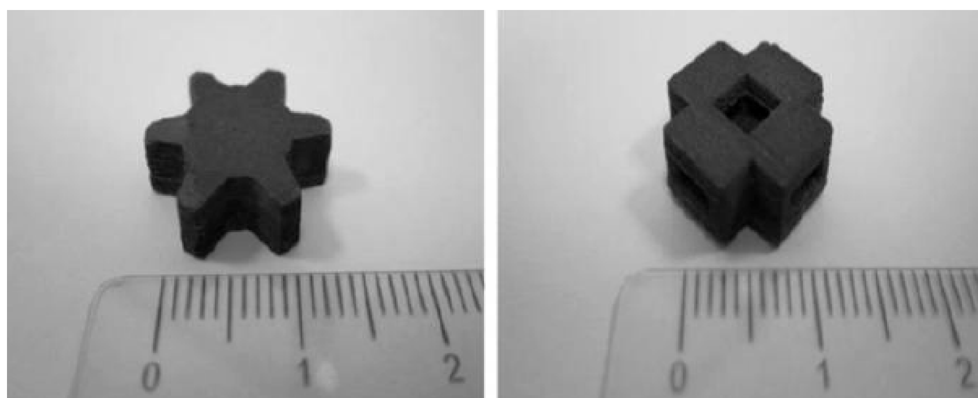
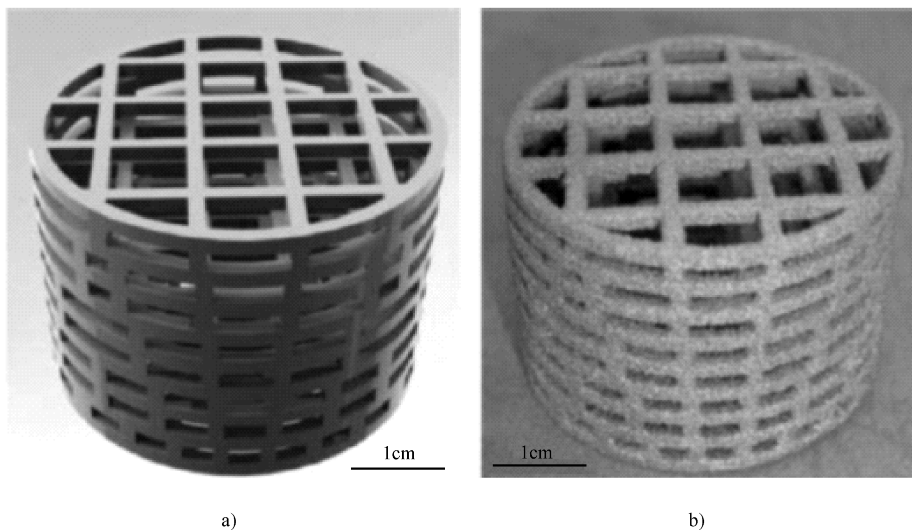


图 11-3 使用 SLG 技术制造的陶瓷基复合材料零件生坯

（转载许可：LiuF. -H. et al，. *Compos B*，42，57-61，2011）

料。在活性金属浸润过程中，陶瓷预制件的微观结构（例如孔道尺寸、形状和相互连接性）会强烈影响陶瓷预制件上的浸润金属液的润湿性（Zhang、Travitzky 和 Greil，2008）。Fu 等人（2013）证明了 Si/SiC 陶瓷复合材料具有渐变的宏观蜂窝格状的桁架结构（见图 11-4）。这种结构的复合材料可以使用 Si/SiC/糊精粉末混合物通过 3DP 技术制得。



a)　　b)

图 11-4 使用 3DP 技术制造的 Si/SiC 陶瓷，初始组成为 49.2%（体积分数）的 Si、32.8%（体积分数）的 SiC 和 18%（体积分数）的糊精

a）栅格结构的 CAD 设计图 b）活化渗透 Si/SiC 组件

（转载许可：Fu Z. et al. *Mater. Sci. Eng. A*，560，851-856，2013）

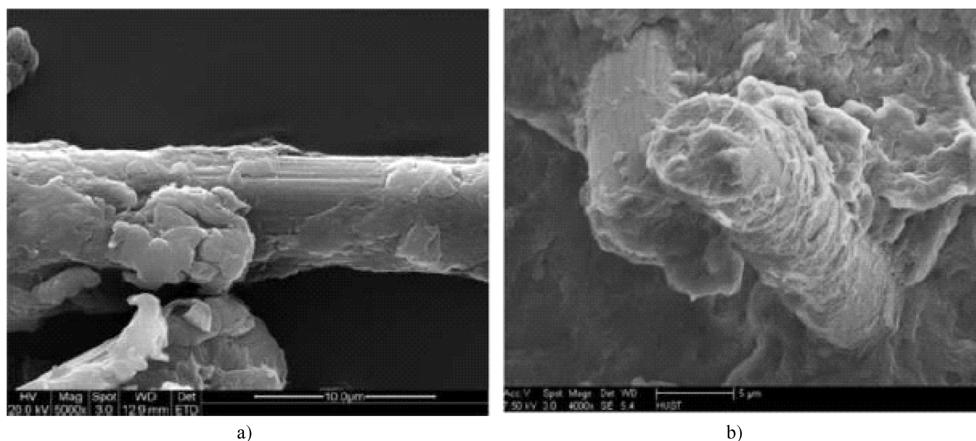
11.2.3 聚合物基复合材料

使用3D打印制造的聚合物基复合材料因能够同时制造分级材料和近成形结构而被关注。通常情况下，为了提升聚合物的力学性能和聚合物功能，需要使用不同的填充物（纤维、晶须、片晶或颗粒）来形成聚合物基复合材料。已经在SLA、FDM、SLS/SLM、LOM和3DP技术中广泛地使用聚合物材料，例如光敏树脂、尼龙、弹性纤维、ABS和石蜡，来制造复合材料。在这些技术中，SLA、FDM和LOM技术能够制造纤维增强聚合物基复合材料。

在FDM技术中，已经探索了将金属和陶瓷添加到原料丝中来制造复合材料（Zhong等，2001；Masood和Song，2004；Nikzad、Masood和Sbarski，2011）。Zhong等人（2001）研究了制造短玻璃纤维增强ABS聚合物原料丝的方法，其中短玻璃纤维的含量达到了18%（质量分数）。研究发现，与没有添加增强物的ABS相比，添加短玻璃纤维能够沿横向产生更高的拉伸强度，但是层之间的结合强度较低。Singh和Singh（2014）在尼龙纤维中引入了不同浓度的Al_2O_3来制造FDM所用的原料。

SLS/SLM是3D打印技术中另外一种常被用来制造聚合物基复合材料的方法。聚碳酸酯（PC）（Ho、Cheung和Gibson，2003）、聚苯乙烯（PS）（Yang等，2009）和聚酰胺（PA）（Caulfield、McHugh和Lohfeld，2007）都是应用广泛的SLS材料。PA基聚合物是研究频率最高的材料。不同微米尺寸的颗粒，例如玻璃微珠（Chung和Das，2006）、SiC（Hon和Gill，2003）、铝粉（Mazzoli，Moriconi，和Pauri，2007）和羟磷灰石（HA）（Zhang等，2008a），已经被应用于SLS工艺。Hon和Gill（2003）展示了使用SLS生产的SiC/PA复合材料，与纯的PA部件相比，发现其拉伸强度有所减小，但是复合材料的硬度有所改善。Mazzoli、Moriconi和Pauri（2007）开发了一种用于SLS的机械混合铝/PA复合材料粉末，与采用纯的PA为原料的SLS加工件相比，使用这些复合材料的SLS加工件具有很高的尺寸精确度、硬度，以及更加光滑的表面和更好的最终特性。商业上使用的碳纤维/PA复合材料粉末叫作CarbonMide®，可通过EOS技术（慕尼黑，德国）由纯PA粉末和碳纤维通过机械混合制得（Yan等，2011）。然而，这些复合材料粉末的选择性激光烧结会形成碳纤维的团聚体，从而使力学性能变差。Yan等人（2011）开发了一种制备碳纤维/PA-12（CF/PA）复合材料粉末的新方法，并且通过SLS制造了高性能的组件。通过溶解-沉淀过程制备了具有PA-12涂层的表面被改性的碳纤维，这种碳纤维分布均匀，并且能够与基体很好地结合（见图11-5）。结果表明，添加界面结合能力很强的碳纤维能够强化烧结组件的弯曲强度和弯曲模

量。Kenzari 等人（2012）开发了一种商业化的用于 SLS 的铝基准晶体（QC）增强的尼龙基复合材料。这种复合材料，在快速制造具有很高的尺寸精度、耐磨性能和较低的摩擦因数的复杂功能件上有着良好的应用前景。图 11-6 所示为使用 SLS 技术制得的 QC 增强 PA 基复合材料零件的实例。



a)　　　　b)

图 11-5　扫描电子显微镜图像

a）30%的 CF/PA 复合材料粉末　b）30% CF/PA SLS 零件的断裂表面

（转载许可：Yan C. et al.，*Compos. Sci. Technol.*，71，1834-1841，2011）



图 11-6　准晶体 AlCuFeB 颗粒增强自由曲面 SLS 聚合物基复合材料零件实例

注：SLS 部件空隙的容积率小于 2%，在不注入树脂的情况下就可以防漏。

（由 Ateliers CINI SA、Tomblaine、France 和 MV2T 提供；

转载许可：Kenzari S. et al.，Mater. Des.，35，691-695，2012）

11.3 通过3D打印技术制备的纳米复合材料结构

由于纳米复合材料能够提升材料的性能，因此该领域已经引起了全世界的广泛关注。纳米复合材料的机械、电学、热学、光学、电化学和催化性质都与其组成材料具有很大的不同。纳米复合材料的多功能概念和提升的性能可以归因于基体中纳米相的均匀分布。然而，纳米复合材料的生产面临着关键挑战，包括工艺、成本、批量生产的一致性、较长的生产周期、氧化性和纳米材料的热不稳定性。将3D打印制造应用在纳米复合材料的生产中是一种非常有潜力的技术，能够有效地减轻这些问题（Campbell 和 Ivanova，2013）。使用3D打印技术制造纳米复合材料最近才开始流行，相关的文献报道非常有限。另外，大多数的研究主要集中于聚合物基的纳米复合材料，使用3D打印技术在原有的聚合物基质中添加了纳米材料，例如碳纳米管（CNTs）、纳米线、量子点和金属或陶瓷纳米颗粒。聚合物基纳米复合材料的早期发展缘于添加纳米材料的容易性和聚合物基3D打印技术的巨大发展。然而，金属基纳米复合材料的报道非常有限，因为在金属基3D打印技术（如SLS、LENS™和3DP）中加入纳米颗粒是非常困难的。

使用3D打印技术制造纳米复合材料很少有成功的，有一些问题还需要解答，如纳米颗粒与打印材料的相互作用、过程参数的优化和不同纳米材料的合成方法。另外，打印介质中纳米材料的热稳定性、凝聚倾向和随后对3D打印加工条件的修正，对于整合纳米材料和3D打印技术带来了很大的挑战（Ivanova、Williams 和 Campbell，2013）。材料选择的有限性也限制了这些技术的广泛应用，通过开发创新性的材料和工艺才能克服这些问题。

11.3.1 金属基纳米复合材料

在不同的纳米材料中，金属纳米颗粒具有较好的光学、热学和电化学性质。金属纳米颗粒首先被用在固体自由成型过程中，用来强化由3DP和SLS技术（Crane 等，2006）制造的多孔金属材料零件的密度。使用颗粒尺寸分布为63~90μm的410 SS粉末来打印多孔测试样品。悬浮的纳米颗粒被渗透到多孔零件中，可发现其能够增强颗粒之间的结合力，减小蠕变，使烧结收缩率达到60%。

钛基复合材料中的微粒强化能够改善钛合金的性能。陶瓷颗粒的尺寸会对钛基复合材料的强度、延展性和失效模型产生很大的影响。通常情况下，将陶瓷颗粒的尺寸降低到纳米级能够极大地改善钛基复合材料的机械性质

（Mortensen 和 Llorca，2010）。钛基复合材料中陶瓷颗粒相的纳米分布带来的较大的表面积与体积比会给材料带来一些新的特性，而这在传统的复合材料中是没有的。在加工过程中纳米尺寸陶瓷增强物的均匀分布和限制性晶粒粗化是能够改善纳米复合材料性能的主要标准。纳米晶体 TiC 增强 Ti 基复合材料被 Gu 等人（2011）通过 SLM 技术制得。图 11-7 所示为使用 SLM 技术制造的纳米 TiC（50nm）增强 Ti 基纳米复合材料的立方体。TiC 相的粗化取决于激光的能量密度，当激光的能量密度小于 120J/mm^3 时，可以观察到纳米尺寸 TiC 的增强物。SLM 工艺制备的 TiC/Ti 纳米复合材料具有很高的纳米硬度（90.9GPa）、弹性模量（256GPa）和耐磨性能。

作为一种以 DMD 为基础的 3D 打印技术，LENS^{TM}可以沉积不同的 TMCs 及实现组成的功能梯度。Das 等人（2014）使用 LENS 技术合成了 TiB-TiN 增强 Ti6Al4V 合金复合材料，他们使用了预混合的 Ti6Al4V 和 BN 粉末。他们发现当复合材料被用较低能量密度（38J/mm^3）的激光来沉积时，基质中会形成 TiB 纳米棒。在激光沉积的 Ti6Al4V-TiB 复合材料中也能观察到类似的纳米尺寸的 TiB 微粒，沉积过程使用了预混合的 Ti6Al4V 与硼元素粉末（Banerjee 等，2005）。已经有研究者尝试使用 LENS^{TM}技术制造多壁 CNT 分散的 Ni 基复合材料（Hwang 等，2008）。Bhat 等人（2011）使用 LENS^{TM}技术制造了多壁 CNT 增强 Cu-10Sn 合金复合材料。含有 12%（体积分数）的 CNT 的 Cu-10Sn 合金复合材料的弹性模量增大了 80%，导热系数增大了 40%。

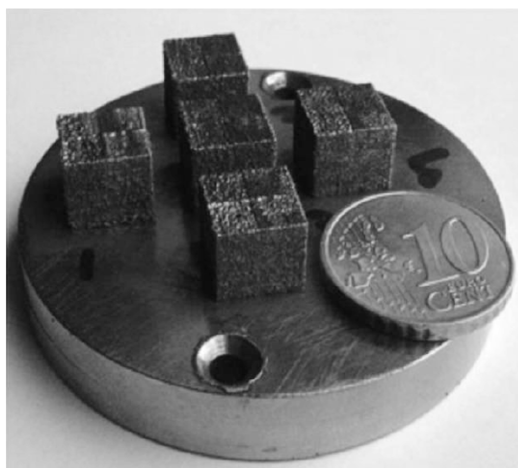


图 11-7　使用 SLM 技术制造的 TiC 增强 Ti 基纳米复合材料

（转载许可：Gu，D. et al.，*Compos. Sci. Technol.*，71，1612-1620，2011）

另外，添加金属纳米颗粒能够降低收缩性和3DP加工零件的变形。Bai、Creehan和Kuhn（2007）通过水基粘结剂系统把银纳米颗粒加入到3DP的微米颗粒中，能够有效地降低烧结温度和提升工件的烧结特性。直接喷墨打印是一种在打印的电子或光电设备中制造想要的导电图案和电极的有吸引力的制造方法。另外，在打印介质中添加纳米颗粒会改变材料的流变学性能，这对3D打印工艺是非常重要的。Ahn等人（2009）使用集中式银纳米颗粒油墨的全方位打印技术制备了银微电极。此墨水通过优化银纳米颗粒的浓度、大小和分布可以获得较高的固相浓度（质量分数≥70%）。这种墨水适用于具有复杂形状的自支持微电极的打印。

11.3.2 聚合物基纳米复合材料

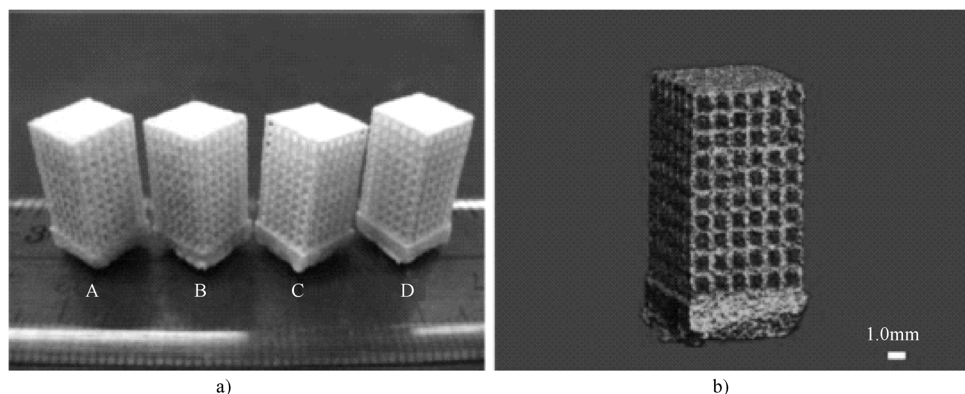
选择性激光烧结（SLS）广泛应用于高精度聚合物基纳米复合材料的制造中。激光烧结聚合物在航空、汽车、国防和医药工业中的需求很大。然而，这些材料力学性能的各向异性和有限的材料选择限制了工艺的发展（Kruth等，2007）。一些研究者致力于使用纳米填充物，如合金（Kim和Creasy，2004；Jain、Pandey和Rao，2009；Wahab等，2009）、纳米二氧化硅（Chung和Das，2008）、纳米Al_2O_3（Zheng等，2006）和碳纳米纤维（Goodridge等，2011），来改善其力学或物理性能。纳米填充物的加入不仅能够有效地改善其力学性能，而且能够改善其他性能，如光学性能、热学性能、耐热性和耐燃性，从而加速聚合物复合材料的生物降解能力或提高其生物活性。然而，聚合物纳米复合材料在SLS中的成功使用取决于纳米颗粒的均匀分布和填充物与聚合物基体之间的相互粘附性能（Goodridge等，2011）。因此，初始粉末的制备是非常重要的。研究发现使用聚合物对填充物材料进行涂覆是有效的。Zheng等人（2006）通过乳液聚合技术使用PS对纳米Al_2O_3颗粒进行了涂覆，并通过SLS技术使用聚合物涂层的填充物对PS基体的复合材料进行了强化。纳米颗粒可以在基体中均匀地分布，与未填充PS时相比，纳米复合材料的拉伸强度也得到了很大的提升（300%）。

Chung和Das（2008）观察到将机械混合的尼龙-11和纳米硅粉末用于SLS会导致烧结件中纳米硅颗粒的凝聚。Yan等人（2009）使用溶解-沉淀技术制备了用于SLS的纳米硅/尼龙-12复合材料粉末。研究发现纳米硅颗粒［3%（质量分数）］能够在烧结部分中均匀地分布。与使用相同溶解-沉淀技术制备的未使用添加颗粒的尼龙-12相比，这种尼龙复合材料的拉伸强度、拉伸模量和冲击强度分别提高了20.9%、39.4%和9.54%。Athreya、Kalaitzidou和Das（2010）在尼龙-12中加入质量分数为4%的纳米炭黑粉末，通过SLS技术制备

了具有导电性的聚合物纳米复合材料。尼龙-12/炭黑复合材料的弯曲模量小于纯的尼龙-12，因为炭黑会在复合材料中聚集，并且聚合物和填充物界面间连接较弱。纳米复合材料的导电性是使用SLS技术制备的纯尼龙-12的五倍。

另外，由于具有异常的力学、热学和电学性能，CNT和纳米纤维被用来填充聚合物。Goodridge等人（2011）的研究证明了使用碳纳米纤维作为激光烧结PA的填充物可以提高PA的强度。碳纳米纤维含量为3%（质量分数）的复合材料粉末经熔融共混和冷冻研磨制备而来，这样的工序有利于烧结后的纳米纤维在聚合物基体中均匀分布。与基础材料相比，纳米复合材料的储能模量增加了22%。

最近几十年，3D打印被越来越多地用于支架的制造，因为它具有独特的优势，比如可以定义支架的外部和内部体系结构、是一个由计算机控制的制造过程、更高的精确度和可重复性。Duan等人（2010）使用SLS技术成功制造了三维纳米复合材料支架。磷酸钙（Ca-P）和碳化羟基磷酸钙（CHAp）纳米颗粒可以分别与聚羟基丁酸-羟基戊酸酯（PHBV）和聚L-乳酸（PLLA）相结合来制备纳米复合材料微球。这些纳米复合材料微球（Ca-P/PHBV和CHAp/PLLA）可以用来制造3D支架。图11-8所示的四种支架分别为PHBV、Ca-P/PHBV、PLLA和CHAp/PLLA，这些支架都是使用微球粉末制得的。纳米复合材料支架的抗压强度和模量都高于干燥条件下它们对应的聚合物。与纯的PHBV相比，Ca-P/PHBV支架中细胞增殖和碱性磷酸酶（ALP）SaOS-2细胞的表现得到了加强，而CHAp/PLLA和纯的PLLA相比，在细胞增殖方面却没有差异。



a)　　b)

图11-8　3D纳米复合材料支架

a）使用SLS技术制造的不同复合材料的3D支架A：PHBV，B：Ca-P/PHBV，C：PLLA，D：CHAp/PLLA　b）Ca-P/PHBV支架的微观CT图像

（转载许可：Duan，B. et al.，*Acta Biomater.*，6，4495-4505，2010）

可以通过SLA技术使用可光固化的光聚合物制造3D纳米复合材料。在SLA过程中，可以使用局部UV暴露法将带有纳米颗粒的光敏树脂薄层在树脂槽的表面固化，这样就使得聚合物通过纳米颗粒得到增强。树脂的黏性会随着纳米颗粒的添加而明显增大。微光固化（MSL）技术将纳米羟基磷灰石粉末混合在光交联PDLLA-diacrylate树脂中来制造多孔支架（Ronca、Ambrosio和Grijpma，2013）。随着纳米颗粒浓度的增大，树脂的黏性和固化复合材料的刚度也会增大。Gurr等人（2010）展示了原位合成的分散在丙烯酸树脂上的磷酸钙/层状硅酸盐氢化物纳米颗粒。以丙烯酸树脂的光聚合为基础，使用快速成型方法制造的纳米复合材料能够改善树脂的性质。随着后固化状态中填充物的增加，原型和固化后的纳米复合材料的刚度都会增大。Duan等人（2011）使用SLA技术通过添加纳米TiO_2来改善光敏树脂的力学性能与热学性能，当纳米TiO_2含量为0.25%时，树脂的力学和热学稳定性很高，可以发现拉伸强度从25MPa增加到了48MPa，拉伸模量从2001MPa增加到2362MPa，增加了18%，弯曲强度和硬度分别增加了6%和5%。另外，光聚物中存在纳米材料能够改变UV光的吸收或折射能力，从而改变固化深度和固化的形状轮廓（Ivanova、Williams和Campbell，2013）。因此，当不同的纳米材料加入到SLA系统时，需要对过程进行优化。

11.4 功能材料

11.4.1 功能梯度材料

功能梯度材料是指其组成和微观结构从材料的某一方位到另一方位连续变化（梯度）或阶跃变化（分级），从而使材料性能产生相应的变化（Liu和DuPont，2003）。通常使用化学气相沉积（Chemical Vapour Deposition，CVD）、物理气相沉积（Physical Vapour Deposition，PVD）、等离子喷涂、粉末冶金和自蔓延高温合成等制造技术来制造功能梯度材料（Kieback、Neubrand和Riedel，2003）。这些技术大多不能够单步制造出所需的具有复杂形状的零件。近年来，由于巨大的应用需求，利用3D打印来制造不同梯度的材料结构得到了越来越多的关注。3D打印过程，更具体地说是指能够同时提供多种材料的过程，有可能适用于制造形状复杂的功能梯度材料零件。由于其送粉机构的灵活性（即在制造多材料结构时可以改变或混合材料），DMD过程已经显示了其在制造功能梯度材料上的潜力（Yakovlev等，2005）。在不同的金属和合金

的功能梯度材料，如不锈钢材料、镍基高温合金、钴铬钼合金及钛沉积中使用LENS™技术已被多次尝试。

Collins 等人（2003）和 Banerjee 等人（2003a）应用 LENS™工艺使用元素 Ti 和 V（或 Mo）的混合粉成型了一个二元 Ti-V 和 Ti-Mo 梯度合金。一些研究人员在激光直接沉积过程中通过调整工艺参数和实时变化的金属粉末投料比来研究功能梯度材料 TiC 增强基复合材料（Liu 和 DuPont，2003；Zhang 等，2008b；Wilson 和 Shin，2012）。无裂纹的功能梯度 TiC/Ti 复合材料，由纯钛到近似约 95%（体积分数）的 TiC，是由 Liu 和 DuPont（2003）采用 LENS™技术制造出来的（2003）。涂有 0~49%（体积分数）TiC 颗粒的功能梯度 TiC/Inconel 690 复合物表现出显著提高的硬度和耐磨性（Wilson 和 Shin，2012）。使用 LENS™ 技术制造出了钢和 Ti-TiO_2 结构（Balla 等，2009）上组成和结构渐变的成分梯度变化的氧化铝涂层（Bandyopadhyay 等，2007）和钇稳定氧化锆涂层（Balla 等，2007）。由于这些梯度涂层能在涂层和基体之间提供更好的粘结强度以及由于组成的逐渐变化产生的残余应力相对较少，因而这些梯度涂层比传统的均匀涂层更好。其结果是没有尖锐的界面和微观组织及硬度变化平稳，从而界面处的应力强度较低。用激光在钛板上沉积钴铬钼合金涂层时易产生裂纹，可能是由于脆性金属间化合物的形成和残余应力的产生。Krishna 等人（2008a）使用 LENS™技术将有梯度功能的硬质耐磨的钴铬钼合金涂层无裂纹无缺陷地沉积于 Ti6Al4V。功能梯度涂层横截面的微观结构如图 11-9 所示。在激光直接沉积中，多个粉料斗被用于分别提供不同的组分粉末，并且送粉率被单独控制来调整功能梯度材料的组成。Wang、Mei、Wu（2007）以及 Farayibi、Folkes 和 Clare（2013）通过结合粉料（TiC 和 WC）和金属丝（Ti6Al4V）激光直接制造来制备 Ti 基功能梯度材料零件。在这一过程中，通过逐渐增加的粉料供给速率和/或降低的金属丝进给率来制备梯度组合物。该技术的优点是没有原材料的混合，从而减少了浪费。

用 SLS 制造的功能梯度材料已被 Chung 和 Das 报道（2006）。他们合成了填料体积分数从 0 到 30%不等的玻璃微珠颗粒填充的尼龙 11 复合材料。在这项工作中，一个在加工方向有一维材料梯度的宏观的 3D 聚合物复合材料零件通过单一连续的 SLS 工艺被加工出来。功能梯度材料件中的填料浓度变化和相应的横截面扫描电子显微镜形貌变化如图 11-10 所示。其中平滑的界面区域表明尼龙-11 和玻璃微珠功能梯度复合材料的制备成功。

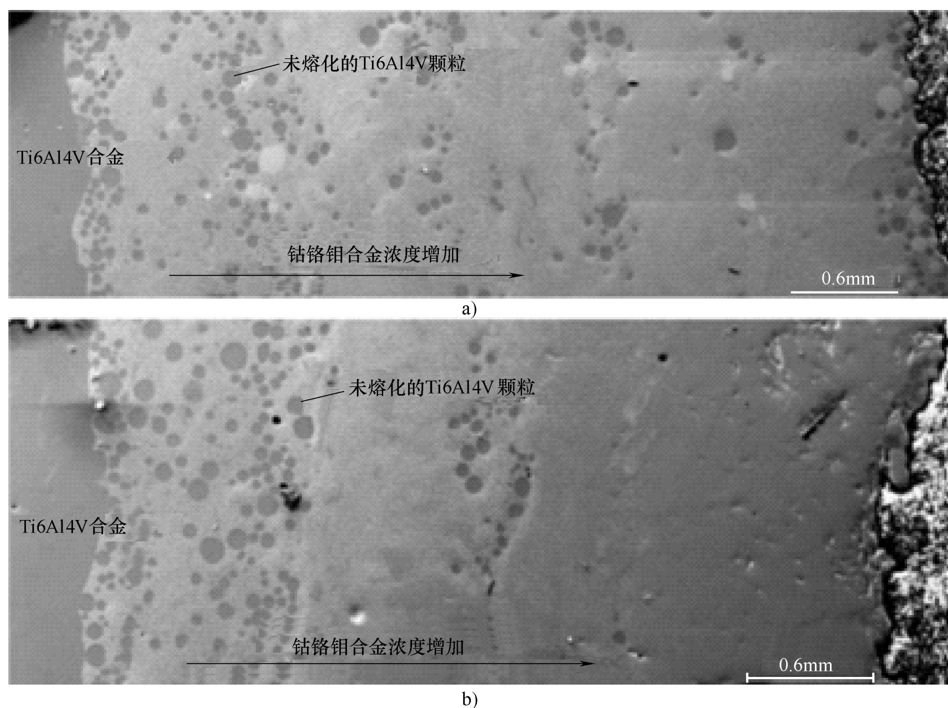


图 11-9　Ti6Al4V 合金的梯度钴铬钼合金涂层的扫描电子显微镜图像

a）表面上有 50%钴铬钼合金　b）表面上有 86%钴铬钼合金

（转载许可：Krishna，B. V. et al.，*JOM*，60，45-48，2008b）

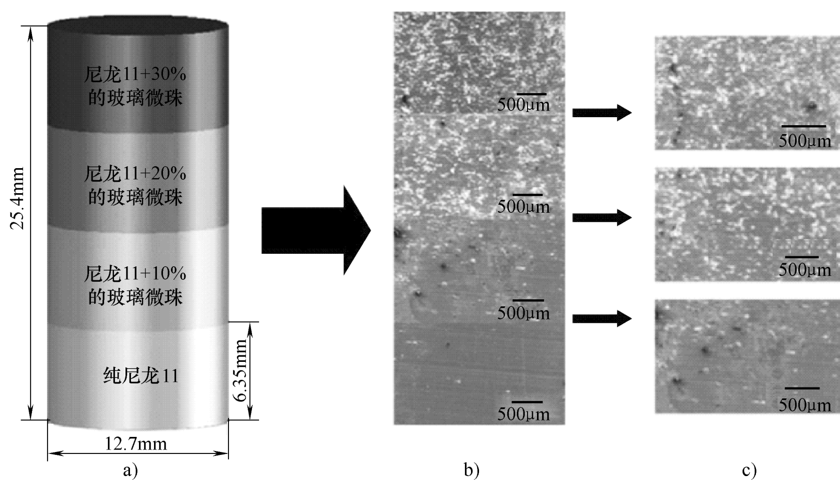


图 11-10　功能梯度材料中的填料浓度变化和相应的横截面扫描电镜形貌变化

a）梯度组成概要描述　b）制备的功能梯度材料样品的各组分的扫描电子显微镜图像　c）两种不同成分的界面的扫描电子显微镜图像

11.4.2 储氢材料

基于激光的3D打印被认为是一种对制造多组分高熵合金沉积有吸引力的技术。这种激光加工技术具有快速冷却的优点，快速冷却能产生一个显著的非平衡态溶质俘获效应，从而可避免成分偏析和打破溶解度的限制。Kunce、Polanski 和 Bystrzycki（2013）使用 LENS™技术利用一个接近等摩尔比值的粉末成功合成了高熵合金（ZrTiVCrFeNi）。合成的合金在激光沉积后表现出比标称组合物更好的化学组织。沉积合金显示了1.81%（质量分数）的最大储氢量，经过进一步加热处理后减少为1.56%（质量分数）[对组分梯度的样品的研究参考 Polanski 等人（2013）和 Müller 等人的作品（2014）]。

11.5 设计自由/3D打印可行的设计

制造最佳产品的关键是优化设计。由于传统制造的约束，许多新颖设计所能带来的利益或所能实现的目标被打了折扣。例如，轻结构的设计和制造是航空航天应用中最重要的要求之一。要实现优化设计这一点，必须从组件的几何结构优化开始，其主要是通过数学方法实现的。由此得到的典型的优化设计如图11-11所示，这是不可能使用传统的制造技术制造出来的。



图11-11 数学优化设计工艺流程

（转载许可：Emmelmann, C. et al., *Phys. Procedia*, 12, 364-368, 2011）

3D打印技术的出现使得具有改进功能的优化产品的制造成为可能，在某些情况下还能实现多功能性、减少重量和消耗以及节约能源。这些产品设计通常涉及复杂的形状、材料组合和层次结构（在组成、内部结构和微观结构方面）的产品，使用目前的3D打印技术可能实现上述的一些产品设计。使用3D打印技术实现的一些复杂设计如图11-12所示。



a)　b)　c)

图 11-12　使用 3D 打印技术实现的复杂设计

a）使用直接金属激光烧结技术方法制备的 GE 公司 LEAP 发动机的燃料喷嘴（来源：www. industrial-lasers. com）　b）由选择性激光烧结技术制造的内部带有复杂冷却通道的组件（来源：www. mmsonline. com）　c）带有集成固体和晶格结构的金属外壳（来源：www. arcam. com）

11.5.1　网格结构的设计与开发

为了更有效地实现力学性能和减轻重量，承重截面（支柱）的周期性排列已经被开发出来。这样的结构具有更可预测性的力学行为，被称为网格结构（Parthasarathy、Starly 和 Raman，2011）。这些网格结构表现出了一些有用的性能（Gibson 和 Ashby，1997），如隔声、绝热和能量的吸收，通过改变支架的形状和尺寸以及总孔隙度（Gibson 和 Ashby，1982）可以很容易地调整这些特性。此外，这些带有网格结构型内部宏观结构/体系结构的材料的弹性模量随密度与传统材料大不相同（见图 11-13）。因此，网格结构可提供更多的设计选项来实现所需的力学或功能特性。

为实现负泊松比，已经对内部单元组分结构进行了调整（Rehme 和 Emmelmann，2009）。被用来进行泊松比分析的蜂窝结构如图 11-14 所示。两种设计都显示了负泊松比，立方手性结构的负泊松比最高，为-0.2835，其结果主要取决于节点的直径和支杆的长度。Yang 等人（2012a，2012b）使用电子束熔炼技术成功制备出了增大的网状结构，如图 11-15 所示。他们发现，通过改变支杆长度可达到所需的强度或刚度，那些具有高的负泊松比的结构具有优良的上述特性。泊松比已经被调整来改变折返支杆角度和/或垂直折返支杆长度比（Yang 等，2012b）。这些结构上进行的压缩和弯曲试验

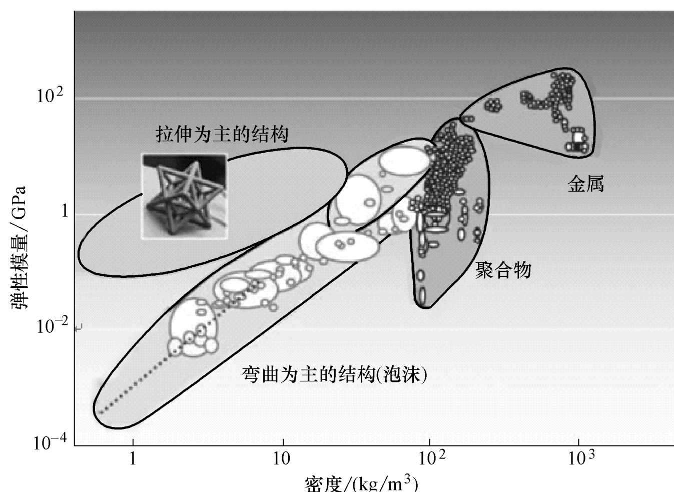


图 11-13　与传统材料相比的网格结构

（由 https：//manufacturing. llnl. gov/additive-manufacturing/designer-engineered-materials 提供）

表明，没有固体表层的弯曲强度显著高于传统的夹层结构（Yang 等，2012a）。电子束熔炼过程引发的缺陷降低了抗压强度和能量吸收能力，但是具有负泊松比的结构可以弥补这一缺陷（Yang 等，2012a）。这些实验结果表明，具有负泊松比的晶格结构在某些应用中显示出了巨大的潜能，如冲击减振器和人工椎间盘。这些零件通常需要高的切变强度和低的抗压阻抗（Rehme 和 Emmelmann，2009）。

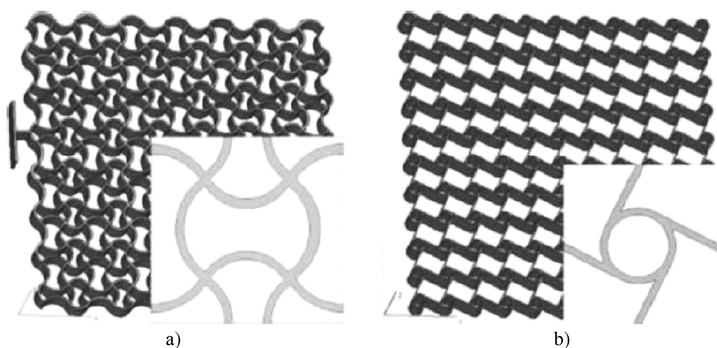


图 11-14　量身定制的蜂窝结构

a）立方正弦波设计　　b）立方手性设计

（转载许可：Rehme，O.，Emmelmann，C.，*J. Laser. Micro. Nanoen.*，4，128-134，2009）

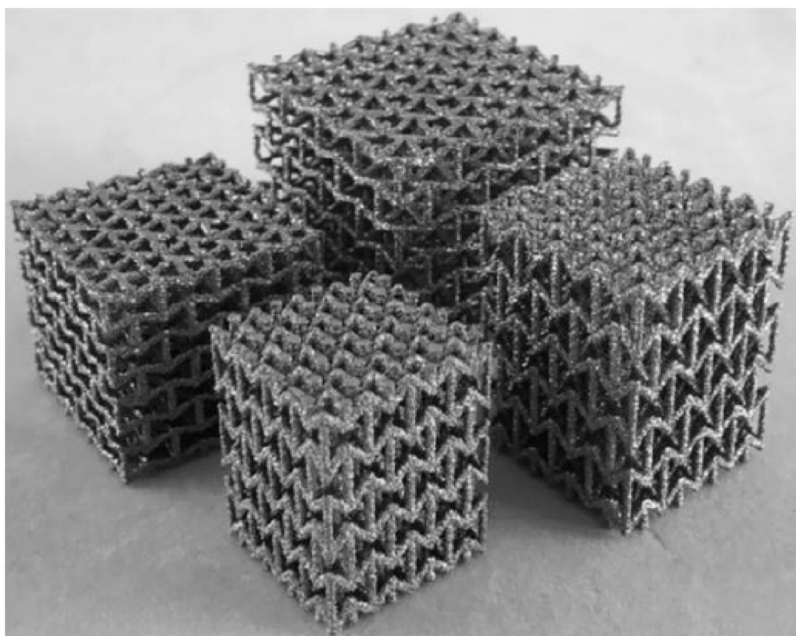


图 11-15　采用电子束熔炼技术制备的 Ti6Al4V 合金网状结构
（转载许可：Yang，L. et al.，*Mater. Sci. Eng. A*，558，579-585，2012a）

单元支杆的边缘设计对网格结构的冲击吸收效果的影响也有报道（Brennan-Craddock 等，2012）。对采用 FDM 技术制造的两种类型的单元支杆结构进行压缩试验来描述不同结构之间的差异。这些结构的压缩变形行为如图 11-16 所示。可以清楚地看到螺旋支撑结构的能量吸收能力（曲线下面积）明显高于另一种结构。这主要是由于用于增加杆总长度的螺旋设计具有允许在失效前承受更多变形的能力（Brennan-Craddock 等，2012）。这些结果展示了使用 3D 打印量身定制的复杂网格结构作为高效能量吸收结构的潜力。

另一个使用网格体系结构的独特设计是共形的网格结构或空间变异结构。这些结构提供了一些优良的性能，如高强度-重量比、可预测的负荷和应力分布、更好的力学性能、减噪和减振性能。这样的共形晶格结构已经被有效地用来减少定向依赖的自准直损失（Rumpf 等，2013）。在这份报告中，已使用 FDM 技术制备了一个空间变化的装置来控制电磁波，如图 11-17a 所示。此装置可以引导一个非制导的电波束而不会有太大的损失，因为共形定位和单元体定向没有尺寸和形状的变化。该装置已经在 14. 8GHz 和 15. 8GHz 之间进行了实验测试，并发现表现出 6. 5%的频宽比（Rumpf 等，2013）。拥有共形晶格体系架构的架构可有效地控制各种应用/设备中的电磁波。

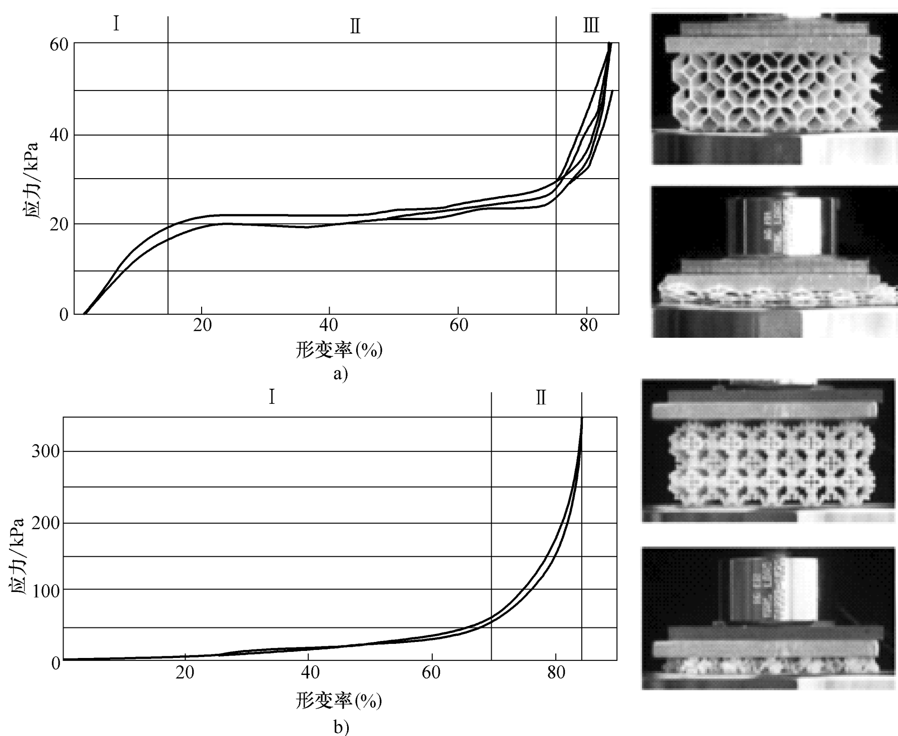


图 11-16　晶格结构的压缩变形行为

a）直杆结构　b）螺旋结构（请注意其明显的高压缩应力）

（转载许可：Brennan-Craddock，J. et al.，*J. Phys. Conf. Ser.*，382，012042，2012）

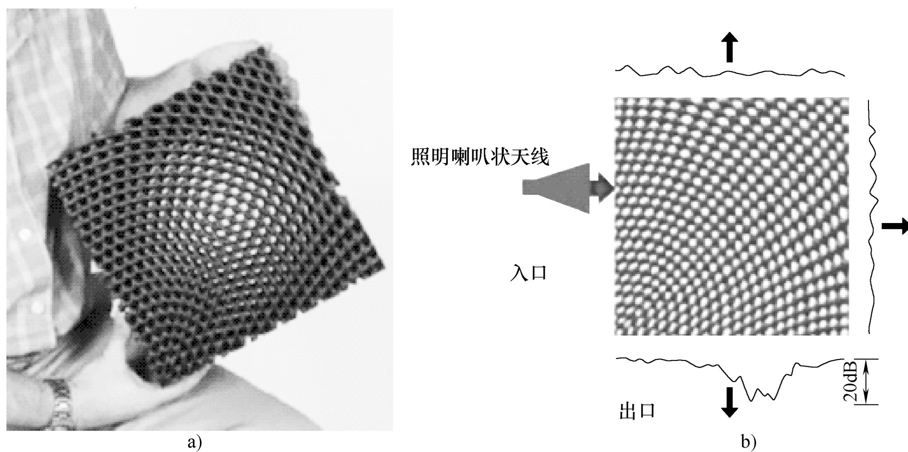


图 11-17　使用 FDM 技术制备的空间变化装置来控制电磁波

a）采用 FDM 技术制备的空间变化结构　b）测量设备周围波的波形

（转载许可：Rumpf，R. C. et al.，*Prog. Electromag. Res.*，139，1-14，2013）

11.5.2 医学应用的设计创新

众所周知，天然骨是高度复杂的、在微观结构、宏观结构和成分方面包含不同材料和功能层次的复合材料。因此，骨头的力学性能也会因情况不同而相应地改变，致密的皮质骨的弹性模量为20GPa，高度多孔的松质骨的弹性模量为0.5GPa。然而，目前取代天然骨的人造移植物是完全致密的，而且具有比天然骨明显更高的弹性模量。这种模量不匹配会造成应力遮挡而产生骨损失。因此，理想的骨替换材料必须具有和天然骨相同的几何形状以及特定部位的力学和功能特性。例如，如图11-18a所示，一侧为多孔表面（提高骨整合）、另一侧为耐磨表面（阐明对股骨头）的直板髋臼壳可以潜在地改善人工植入物整体的体内性能和寿命（España等，2010）。类似于天然骨的孔隙度功能分级也有利于植入物的长期稳定性（见图11-18b）。如图11-8c所示，也可以设计出拥有复杂的内部和外部结构的人工植入物，用以在相同植入物的不同的位置获取特定的功能。然而，用传统的制造工艺制造这些植入物是不可能的，但使用3D打印过程可以很容易地制造这样独特的植入物（见图11-19）。

目前，多孔金属已被提出用来解决应力遮挡问题（Krishna、Bose和Bandyopadhyay，2007、2009；Xue等，2007，Krishna等，2008b；Bandyopadhyay等，2009、2010；Balla等，2010；DeVasConCellos等，2012），但会伴随着力学性能的下降。然而，通过在这些多孔结构中合理地布置小孔可以大幅地提高其力学性能，同时保持所需的接近自然骨的弹性模量（Balla、Bose和Bandyopadhyay，2010b）。

已经有几位作者做了关于采用3D打印技术制造的，用于不同的应用，有着定制内部微观结构的多孔材料的制备、变形特性及力学性能的研究报告（Ahmadi等，2014；Yan等，2012、2014a、2014b）。这些内部结构也被并入到人工承重植入物中以实现减重的、与自然骨的刚度匹配的、提高骨整合和整体的长期稳定性的目标（Kusakabe等，2004；Heinl等，2008；Stoica，2009；Ghiba、Prejbeanu和Vermesan，2010；Ovidiu等，2010）。内部定制晶格结构的植入物的早期模拟表现出明显的应力遮挡的减少（Ovidiu等，2010），并伴随着有利的空隙内的骨生长。Mueller等人（2012）提出的另一种新方法包括将功能性腔和通道纳入到目前的承重植入物，如髋关节和膝关节，如图11-20所示。这样的设计使得所需的材料，如药物、填充材料和植入物术后检查可由本地供应提供。电子束熔炼技术加工的具有复杂晶格结构的功能植入物已由Murr等人（2012a）进行了回顾。这些植入物已被证明不但具有良好的生物相

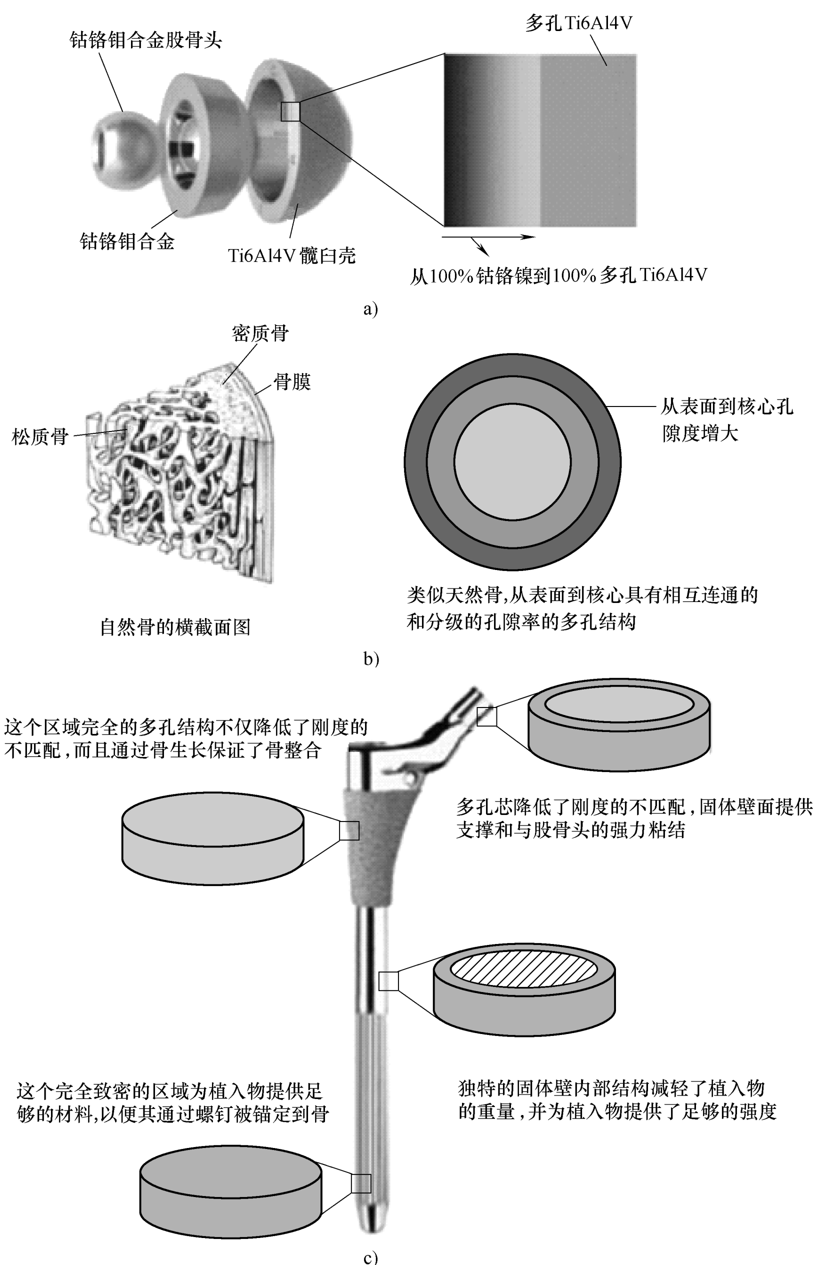


图 11-18　理想的骨替换材料

a）直板髋臼壳　b）分级多孔结构　c）植入人工定点设计

（转载许可：España，F. A. et al.，*Mater. Sci. Eng. C*，30，50-57，2010）



图 11-19　不同内部结构的典型股骨原型

（来源：www. tctmagazine. com. ）

容性，而且可以提供骨整合的路径。此外，在植入物中加入晶格结构可消除应力遮挡，从而提高了植入物的长期生存能力。带有加入的晶格结构的膝关节胫骨组件如图 11-21 所示。3D 打印技术的能力也使制造模拟自然骨功能梯度的晶格结构成为可能。多孔植入物的力学性能已被 Murr 等人（2012b）报道。这些研究表明这些新型植入物有很强的应用潜力，但在临床使用前，需要在体外、体内的试验和测试方面多做工作。

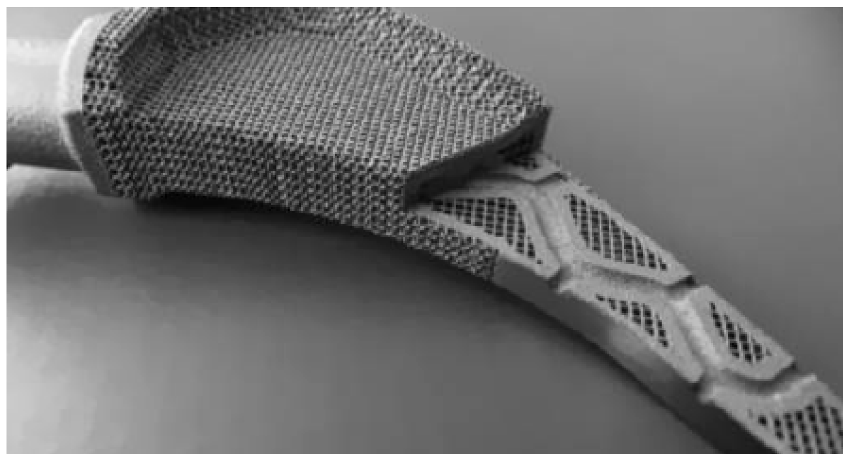


图 11-20　内部和外部架构复杂的髋关节

（转载许可：Mueller，B. et al. ，Innovative features in implants through beam melting—A new approach for additive manufacturing of endo-prostheses，In *Innovative Developments in Virtual and Physical Prototyping*，Leira，Portugal，519-523，2012）

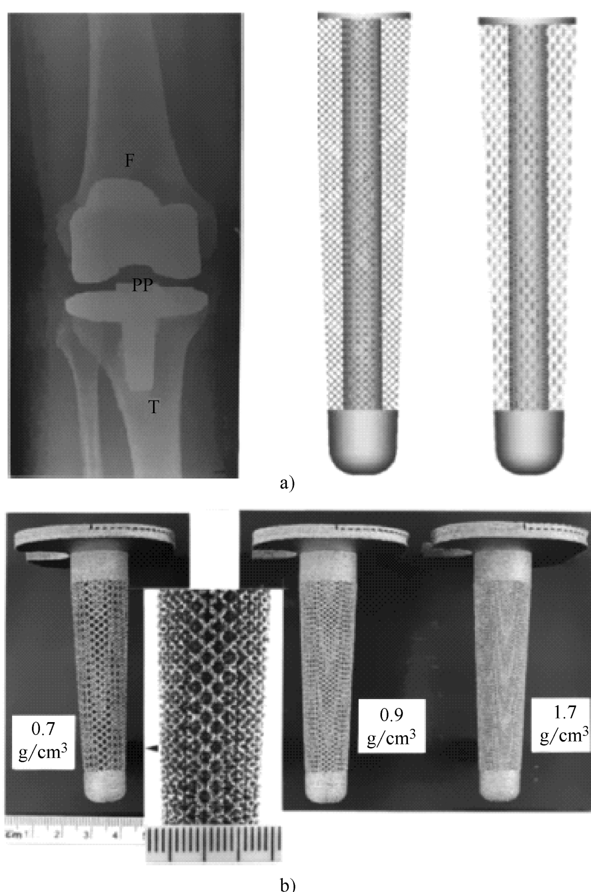


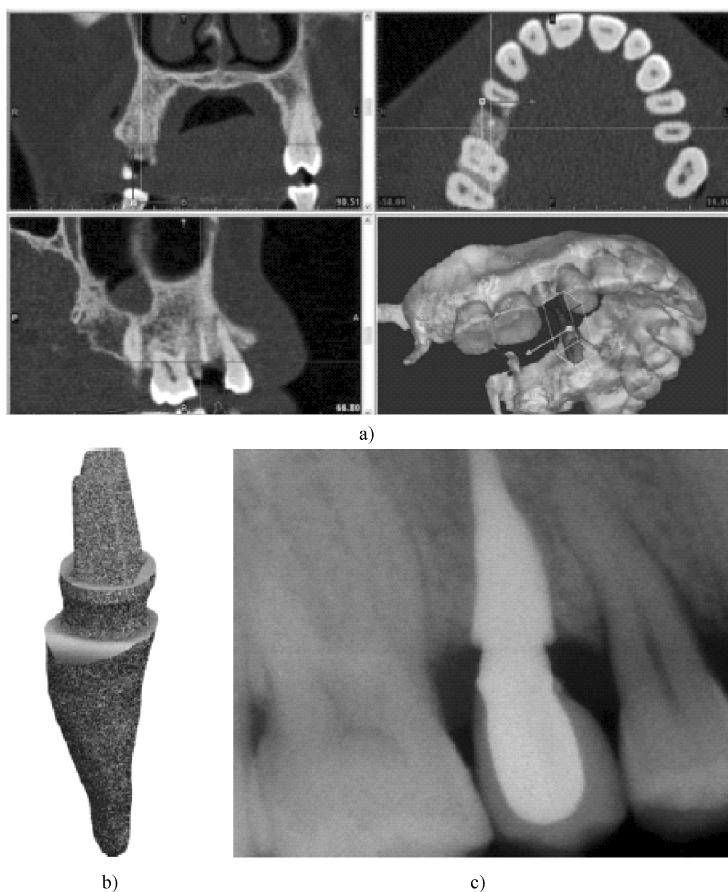
图 11-21 带有加入的晶格结构的膝关节胫骨组件

a）显示用于力学支撑的固体核心和用于骨长入的细胞壳的胫骨托盘的 CAD 模型 b）复杂结构的电子束熔炼构件

（转载许可：Murr，L. E. et al.，*J. Biotechnol. Biomaterial.*，2，1000131，2012a）

作为基于 CAD 的设计制造技术，3D 打印过程可以直接从计算机断层扫描或病人的核磁共振扫描数据来设计和开发定制设备和植入物。临床和实验结果清楚地表明定制适合的植入物能确保力学稳定性和长期在体内的成功（McCarthy、Bono 和 O'Donnel，1997；Fitzpatrick 等，2011）。3D 打印技术已成功地用于制造具有功能分级的孔隙度的定制假肢（DeVasConCellos 等，2012）。Figliuzzi、Mangano 和 Mangano（2012）采用激光直接金属成型技术利用 3D 投影的上颌骨和残根制作了根模拟植入物（见图 11-22）。Ti6Al4V 合金植入物是用激光直接金属成型制造并被植入体内。在一年后的随访中，观察到植入物与根完全匹配，从而提高了植入物的稳定性。植入物没有引起任何疼痛或感染的

迹象。图 11-22c 显示了良好的植骨融合和自然骨的稳定性。3D 打印技术可以有效地利用多孔结构的功能分级，这样可以模拟自然骨的结构，从而促使良好的血管化和早期骨形成（Murr 等，2012a）。图 11-23 显示了采用电子束熔炼技术制造的典型植入物孔隙度从内核到表壳的功能性变化。为了有效的力学性能和流动性能，更高效的数学设计也可以被融入所需的组件（Khoda、Ozbolat 和 Koc，2013）。未来的 3D 打印技术发展预计也能够制造复杂的人工器官（Wang 等，2013）。3D 打印也被广泛地利用制造定制的组织结构（Melchels 等，2012）。能够植入细胞的复合结构使得了解组织形成过程中的细胞行为的基础研究成为可能。



a)

b) c)

图 11-22 根模拟植入物

a）使用上颌骨的图像数据和残根设计的牙植入物 b）定制设计的齿根模拟植入物模型 c）带冠的定制牙科植入物术后一年的 X 光片

（转载许可：Figliuzzi，M. et al.，*Int. J. Oral Maxillofac. Surg.*，41，858-862，2012）

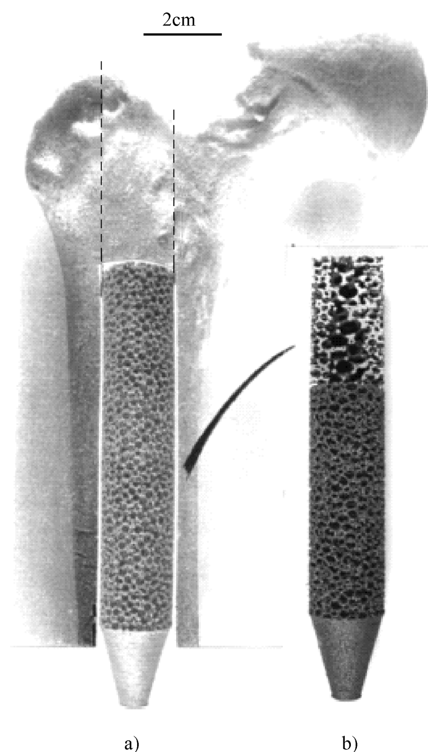


图 11-23　采用电子束熔炼技术制造的典型植入物

a）采用电子束熔炼技术制备的髓内植入物　b）横截面显示了从核心到表面孔隙率的变化

（转载许可：Murr，L. E. et al.，*J. Biotechnol. Biomaterial.*，2，1000131，2012a）

11.5.3　多功能设备

最近，3D 打印技术在集成系统（如嵌入式电子、电路和机械结构/零件中的传感器）制造方面有了进展。此外，这些新的系统还包括用各种具有/不具有功能分级的材料（多材料）制成的复杂/共形的外形（Vaezi 等，2013）。结合使用目前的 3D 打印技术可以按需求设计和制造这种多功能的设备。例如，Lopes、MacDonald 和 Wicker（2012）试图集成立体光刻（SLA）和直接打印（DP）过程来创建具有多达 555 个嵌入式定时器电路的 3D 聚合结构。整个过程包括多个 SLA、DP 之间的起动和停止，以及使用 SLA 创建主支撑结构、使用 DP 创建导电电路的中间过程。目前一些步骤是手动的，因此，需要进一步发展带有嵌入式电路和互连复杂 3D 结构的自动制造（Lopes、

MacDonald 和 Wicker，2012）。

最近，一个使用 FDM 和 DP 或热嵌入技术的新技术已经解决了用 SLA 技术制造电子电路结构材料的相关问题，如长期耐久性、功能性和较低固化温度的导电墨水（Espalin 等，2014）。相比于基于 SLA 的过程，FDM 将聚合物换成了高强度的热塑性塑料和利用热技术嵌入到基板上的导电铜线，这样使得加工件具有优异的性能和健壮性（Lopes、MacDonald 和 Wicker，2012）。然而，FDM 技术除了需要微机械加工等减材技术以实现所需的功能分辨率，还需要印刷电路的直丝技术（Espalin 等，2014）。这样的多 3D 系统的能力在制作 CubeSat 模块时得到了有效的利用（见图 11-24），该系统已被发现能显著改善整体的性能（Espalin 等，2014）。

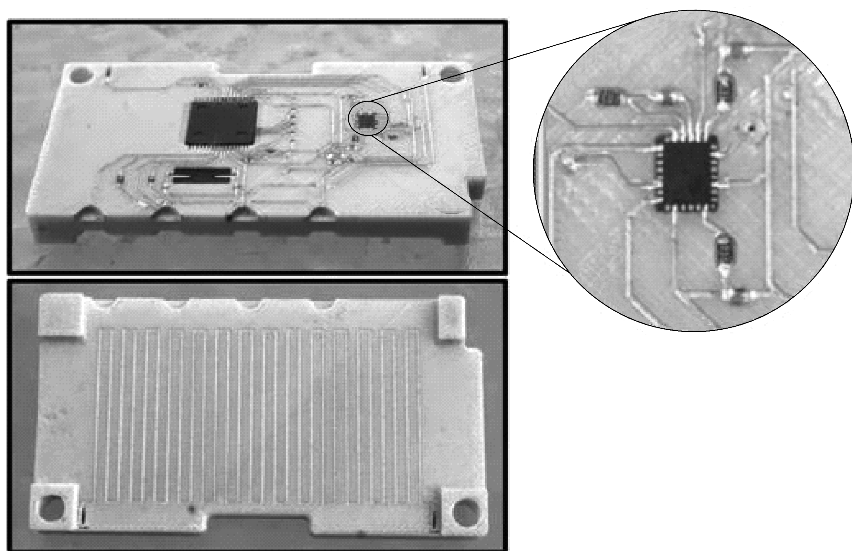


图 11-24　使用混合技术制备的典型 CubeSat 模块（FDM、直接印刷和微加工）
（转载许可：Espalin，D. et al.，*Int. J. Adv. Manuf. Technol.*，doi：10.1007/s00170-014-5717-7，2014）

喷墨打印技术用于在柔性聚酰亚胺基板上制作开口环谐振器（Split-Ring Resonator，SRR）阵列（Walther 等，2009）。这项研究表明喷墨打印是一种快速加工方法（见图 11-25），可以以千兆赫到百亿赫频率在各种基板上沉积超材料结构。电路被使用 20%（质量分数）的银纳米粒子悬浮液打印出来，打印好的聚酰亚胺基板在测试前被加热到 220℃。这些 SRR 阵列的性能可与常规处理的阵列相媲美，但变化相对较大。

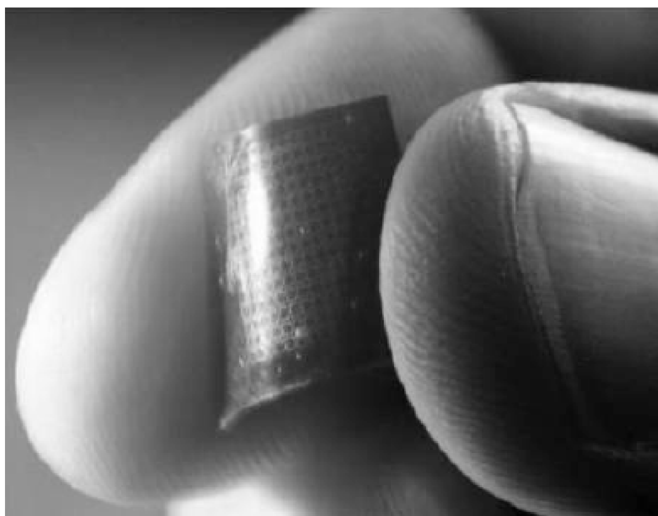


图 11-25　利用喷墨打印工艺在柔性衬底上打印的导电电路
（转载许可：Walther，M. et al.，*Appl. Phys. Lett.*，95，251107，2009）

在医学领域，对于微创甚至无创手术的兴趣和需求越来越大。事实上，对于理想的微创手术，手术工具必须尽可能小，有时尺寸是微米级的。传统制造技术不适合用于制造小型外科手术设备或工具。近年来，电化学加工（Electrochemical Fabrication，EFAB）技术已被确定为一种适用于小型外科手术工具的制造技术。这项技术发现具有非常高的几何分辨率，并能够生产带有几个独立的移动和组装零件的微器件（Cohen 等，2010）。结果表明，电化学加工技术可以很容易地制造带有小到 4μm 特征的装置，而且是制造具有微米级特征和移动机构的微型金属器件的唯一技术（Cohen 等，2010）。该技术还可以生产应用于军事的微型传感器、微流控装置等。

微光固化技术是具有生产微型器件能力的另一种 3D 打印技术。该技术有能力使用多种材料和极其精细的分辨特性，已被有效地应用于微机电系统的发展。除了结构的支持，树脂已经被添加了理想的填充材料，以实现所需的功能。由添加了电磁纳米颗粒的树脂组成的功能复合材料已被报道用于构建微流体传感器装置（Leigh 等，2011）。这样的微小装置在空间受限的应用上有很好的前景（见图 11-26）。Vaezi、Seitz 和 Yang（2013）对微 3D 打印过程的细节和能力进行了更详细的讨论。

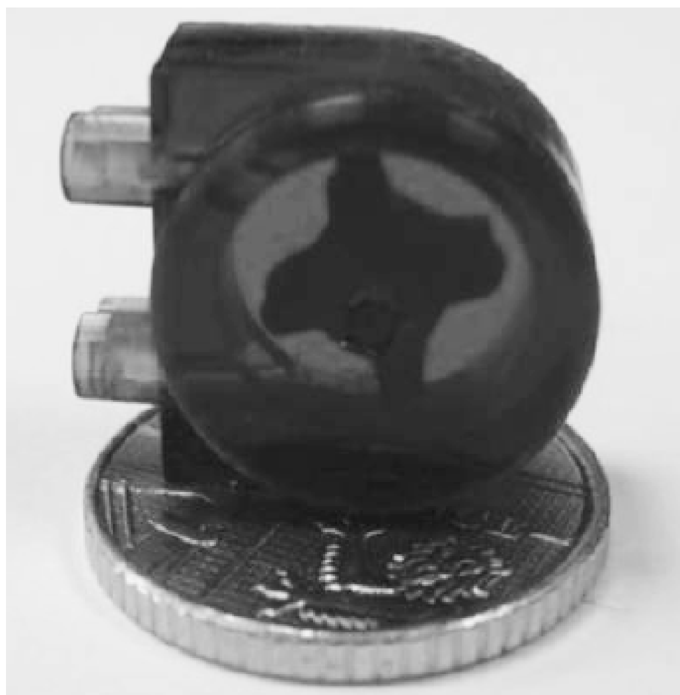


图 11-26　带有使用微光固化技术制造的功能复合转子的微型流量传感器
（转载许可：Leigh，S. J. et al.，*Sens. Actuators A*，168，66-71，2011）

11.6　结语

现有的3D打印技术通过使用独特的几何设计以及将定制的/已设计好的材料嵌入结构中展示了它们创造新型结构的能力。特别值得一提的是，带有嵌入式网格结构的多孔结构或零件在各领域中有很好的应用前景。例如，带有内部晶格设计结构的大型构件可以显著地减轻密度，同时仍能保持满足航空业所需的强度和其他要求。这些结构在汽车的能量吸收系统也是很好的备选材料。这样的结构能够提供整形植入物所需的特定位置的功能要求，从而提高植入物的体内存活率。多种3D打印技术的理想结合可以用来有效制备多功能设备和带有嵌入式传感器的结构。

尽管3D打印技术已经有了重大的进展和突破，但使用3D打印技术的材料革新似乎仍然处于萌芽阶段。综合加工处理、微观结构和属性的相关性是必需的。用3D打印技术研发设计材料的主要障碍是所需材料的缺乏。通过3D

打印技术利用现有的和新型的原材料可以制备金属基、陶瓷基及聚合物基复合材料，其相关的有前景的一些研究成果已经有报道，但是一些与材料相关的研究挑战仍有待解决，甚至可以说，现有的材料不是被设计或优化给 3D 打印技术使用的。制备适合于特定 3D 打印工艺的具有所需特性的原材料对于开发用于 3D 打印技术的新材料是十分重要的。最后，解决 3D 打印技术与纳米材料相结合的问题在面临巨大挑战的同时，回报也很值得期待。

参考文献

[1] Ahmadi, S. M., Campoli, G., Yavari, G. A., Sajadi, B., Wauthle, R., Schrooten, J., Weinans, H., Zadpoor, A. A. 2014. Mechanical behavior of regular open-cell porousbiomaterials made of diamond lattice unit cells. *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.* 34: 106-115.

[2] Ahn, B. Y., Duoss, E. B., Motala, M. J. et al. 2009. Omnidirectional printing of flexible, stretchable, and spanning silver microelectrodes. *Science*323: 1590-1593.

[3] Athreya, S. R., Kalaitzidou, K., Das, S. 2010. Processing and characterization of a carbon black-filled electrically conductive nylon-12 nanocomposites produced by selective laser sintering. *Mater. Sci. Eng. A* 527: 2637-2642.

[4] Bai, J. G., Creehan, K. D., Kuhn, H. A. 2007. Inkjet printable nanosilver suspensions for enhanced sintering quality in rapid manufacturing. *Nanotechnology*18: 185701-185705.

[5] Balla, V. K., Bandyopadhyay, P. P., Bose, S., Bandyopadhyay, A. 2007. Compositionally graded yttria stabilized zirconia coating on stainless steel using laser engineered net shaping (LENS™). *Scripta Mater.* 57: 861-864.

[6] Balla, V. K., Bhat, A., Bose, S., Bandyopadhyay, A. 2012. Laser processed TiN reinforced Ti6Al4V composite coatings. *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.* 6: 9-20.

[7] Balla, V. K., Bodhak, S., Bose, S., Bandyopadhyay, A. 2010. Porous tantalum structures for bone implants: Fabrication, mechanical and in vitro biological properties. *Acta Biomater.* 6 (8): 3349-3359.

[8] Balla, V. K., Bose, S., Bandyopadhyay, A. 2010a. Microstructure and wear properties of laser deposited WC-12%Co composites. *Mater. Sci. Eng. A*527 (24-25): 6677-6682.

[9] Balla, V. K., Bose, S., Bandyopadhyay, A. 2010b. Understanding compressive deformation in porous titanium. *Philos. Mag.* 90 (22): 3081-3094.

[10] Balla, V. K., DeVasConCellos, P. D., Xue, W., Bose, S., Bandyopadhyay, A. 2009. Fabrication of compositionally and structurally graded Ti-TiO_2 structures using laser engineered net shaping (LENS). *Acta Biomater.* 5 (5): 1831-1837.

[11] Bandyopadhyay, A., España, F. A., Balla, V. K., Bose, S., Ohgami, Y., Davies, N.

M. 2010. Influence of porosity on mechanical properties and in vivo response of Ti6Al4V implants. *Acta Biomater*. 6 (4): 1640-1648.

[12] Bandyopadhyay, A., Krishna, B. V., Xue, W., Bose, S. 2009. Application of laser engineered net shaping (LENS) to manufacture porous and functionally graded structures for load bearing implants. *J. Mater. Sci. Mater. Med.* 20 (S1): S29-S34.

[13] Bandyopadhyay, P. P., Balla, V. K., Bose, S., Bandyopadhyay, A. 2007. Compositionally graded aluminum oxide coatings on stainless steel using laser processing. *J. Am. Ceram. Soc*. 90 (7): 1989-1991.

[14] Banerjee, R., Collins, P. C., Bhattacharyya, D., Banerjee, S., Fraser, H. L. 2003a. Microstructural evolution in laser deposited compositionally graded α/β titanium-vanadium alloys. *Acta Mater*. 51: 3277.

[15] Banerjee, R., Collins, P. C., Genc, A., Fraser, H. L. 2003b. Direct laser deposition of in situ Ti-6Al-4V-TiB composites. *Mater. Sci. Eng. A*358: 343-349.

[16] Banerjee, R., Genc, A., Collins, P. C., Fraser, H. L. 2005. Nanoscale TiB precipitates in laser deposited Ti-Matrix composites. *Scripta Mater*. 53: 1433-1437.

[17] Bhat, A., Balla, V. K., Bysakh, S., Basu, D., Bose, S., Bandyopadhyay, A. 2011. Carbon nanotube reinforced Cu-10Sn alloy composites: Mechanical and thermal properties. *Mater. Sci. Eng. A* 528 (22-23): 6727-6732.

[18] Brennan-Craddock, J., Brackett, D., Wildman, R., Hague, R. 2012. The design of impact absorbing structures for additive manufacture. *J. Phys. Conf. Ser*. 382: 012042.

[19] Campbell, T. A., Ivanova, O. S. 2013. 3D printing of multifunctional nanocomposites. *Nano Today* 8: 119-120.

[20] Caulfield, B., McHugh, P. E., Lohfeld, S. 2007. Dependence of mechanical properties of polyamide components on build parameters in the SLS process. *J. Mater. Process. Technol*. 182: 477-88.

[21] Chung, H., Das, S. 2006. Processing and properties of glass bead particulate-filled functionally graded nylon-11 composites produced by selective laser sintering. *Mater. Sci. Eng. A*437: 226-34.

[22] Chung, H., Das, S. 2008. Functionally graded nylon-11/Silica nanocomposites produced by selective laser sintering. *Mater. Sci. Eng. A*487: 251-257.

[23] Cohen, A., Chen, R., Frodis, U., Wu, M. -T., Folk, C. 2010. Microscale metal additive manufacturing of multi-component medical devices. *Rapid Prototyping J*. 16 (3): 209-215.

[24] Collins, P. C., Banerjee, R., Banerjee, S., Fraser, H. L. 2003. Laser deposition of compositionally graded titanium-vanadium and titanium-molybdenum alloys. *Mater. Sci. Eng. A* 352 (1): 118-128.

[25] Cooper, D. E., Blundell, N., Maggs, S., Gibbons, G. J. 2013. Additive layer man-

ufacture of Inconel 625 metal matrix composites, reinforcement material evaluation. *J. Mater. Process. Technol*. 213 (12): 2191-2200.

[26] Crane, N. B., Wilkes, J., Sachs, E., Allen, S. M. 2006. Improving accuracy of powder-based SFF processes by metal deposition from a nanoparticle dispersion. *Rapid Prototyping J*. 12: 266-274.

[27] Dadbakhsh, S., Hao, L. 2012. in situ formation of particle reinforced Al matrix composite by selective laser melting of Al/Fe_2O_3 powder mixture. *Adv. Eng. Mater*. 14: 45-48.

[28] Dadbakhsh, S., Hao, L., Jerrard, P. G. E., Zhang, D. Z. 2012. Experimental investigation on selective laser melting behaviour and processing windows of in situ reacted Al/Fe_2O_3 powder mixture. *Powder Tech*. 231: 112-121.

[29] Das, M., Balla, V. K., Basu, D., Bose, S., Bandyopadhyay, A. 2010. Laser processing of SiC-particle-reinforced coating on titanium. *Scripta Mater*. 63 (4): 438-441.

[30] Das, M., Balla, V. K., Basu, D., Manna, I., Kumar, T. S. S., Bandyopadhyay, A. 2012. Laser processing of in situ synthesized TiB-TiN-reinforced Ti6Al4V alloy coatings. *Scripta Mater*. 66 (8): 578-581.

[31] Das, M., Bhattacharya, K., Dittrick, S. A. et al. 2014. in situ synthesized TiB-TiN reinforced Ti6Al4V alloy composite coatings: Microstructure, tribological and in-vitro biocompatibility. *J. Mech. Behav. Biomed. Mater*. 29: 259-271.

[32] Das, M., Bysakh, S., Basu, D., Kumar, T. S. S., Balla, V. K., Bose, S., Bandyopadhyay, A. 2011. Microstructure, mechanical and wear properties of laser processed SiC particle reinforced coatings on titanium, *Surf. Coat. Tech*. 205 (19): 4366-4373.

[33] DeVasConCellos, P., Balla, V. K., Bose, S., Bandyopadhyay, A., Fugazzi, R., Dernell, W. S. 2012. Patient specific implants for amputation prostheses: Design, manufacture and analysis. *Vet. Comp. Orthop. Traumatol*. 25 (4): 286-296.

[34] Duan, B., Wang, M., Zhou, W. Y., Cheung, W. L., Li, Z. Y., Lu, W. W. 2010. Three-dimensional nanocomposite scaffolds fabricated via selective laser sintering for bone tissue engineering. *Acta Biomater*. 6: 4495-4505.

[35] Duan, Y., Zhou, Y., Tang, Y., Li, D. 2011. Nano-TiO_2-modified photosensitive resin for RP. *Rapid Prototyping J*. 17 (4): 247-252.

[36] Emmelmann, C., Sander, P., Kranz, J., Wycisk, E. 2011. Laser additive manufacturing and bionics: Redefining lightweight design. *Phys. Procedia*12: 364-368.

[37] Espalin, D., Muse, D. W., MacDonald, E., Wicker, R. B. 2014. 3D Printing multifunctionality: Structures with electronics. *Int. J. Adv. Manuf. Technol*. doi: 10. 1007/s00170-014-5717-7.

[38] España, F. A., Balla, V. K., Bose, S., Bandyopadhyay, A. 2010. Design and fabrication of CoCrMo based novel structures for load bearing implants using laser engineered net

shaping. *Mater. Sci. Eng. C* 30 (1): 50-57.

[39] Farayibi, P. K., Folkes, J. A., Clare, A. T. 2013. Laser deposition of Ti-6Al-4V wire with WC powder for functionally graded components. *Mater. Manuf. Process*. 28: 514-518.

[40] Figliuzzi, M., Mangano, F., Mangano, C. 2012. A novel root analogue dental implant using CT scan and CAD/CAM: Selective laser melting technology. *Int. J. Oral Maxillofac. Surg*. 41: 858-862.

[41] Fitzpatrick, N., Smith, T. J., Pendegrass, C. J., Yeadon, R., Ring, M., Goodship, A. E., Blunn, G. W. 2011. Intraosseous transcutaneous amputation prosthesis (ITAP) for limb salvage in 4 dogs. *Vet. Surg*. 40 (8): 909-925.

[42] Fu, Z., Schlier, L., Travitzky, N., Greil, P. 2013. Three-dimensional printing of SiSiC lattice truss structures. *Mater. Sci. Eng*. A560: 851-856.

[43] Gaard, A., Krakhmalev, P., Bergström, J. 2006. Microstructural characterization and wear behavior of (Fe, Ni) -TiC MMC prepared by DMLS. *J. Alloys Compd*. 21: 166-71.

[44] Ghiba, M. O., Prejbeanu, R., Vermesan, D. 2010. The mechanical behavior of a mini hip endoprosthesis with a lattice structure tail. *Revista de ortopedie si traumatologie a Asociatiei de ortopedie Romano-Italiano-Spaniole* [Journal of Orthopaedic Trauma of the Romanian -Italian -Spanish Orthopedic Association] 2 (18): 101-104.

[45] Ghosh, S. K., Bandyopadhyay, K., Saha, P. 2014. Development of an in-situ multi-component reinforced Al-based metal matrix composite by direct metal laser sintering technique-Optimization of process parameters. *Mater. Charact*. 93: 68-78.

[46] Ghosh, S. K., Saha, P. 2011. Crack and wear behavior of SiC particulate reinforced aluminium based metal matrix composite fabricated by direct metal laser sintering process. *Mater. Des*. 32: 139-45.

[47] Ghosh, S. K., Saha, P., Kishore, S. 2010. Influence of size and volume fraction of SiC particulates on properties of ex situ reinforced Al-4. 5Cu-3Mg metal matrix composite prepared by direct metal laser sintering process. *Mater. Sci. Eng*. A527: 4694-701.

[48] Gibson, L. J., Ashby, M. F. 1982. The mechanics of three-dimensional cellular materials. *P. Roy. Soc. Lond. A Mat*. 382: 43-59.

[49] Gibson, L. J., Ashby, M. F. 1997. *Cellular Solids: Structure and Properties*. Cambridge: Cambridge University Press.

[50] Goodridge, R. D., Shofner, M. L., Hague, R. J. M., McClelland, M., Schlea, M. R., Johnson, R. B., Tuck.

[51] C. J. 2011. Processing of a polyamide-12/carbon nanofibre composite by laser sintering. *Polym. Test*. 30: 94-100.

[52] Gopagoni, S., Hwang, J. Y., Singh, A. R. P. et al. 2011. Microstructural evolution in laser deposited nickel-titanium-carbon in situ metal matrix composites. *J. Alloy. Compd*.

509：1255-60.

[53] Griffin，E. A.，Mumm，D. R.，Marshall，D. B. 1996. Rapid prototyping of functional ceramic composites.

[54] *The Amer. Ceram. Soc. Bull.* 75（7）：65-68.

[55] Gu，D.，Hagedorn，Y. -C.，Meiners，W.，Wissenbach，K.，Poprawe，R. 2011. Nanocrystalline TiC rein-forced Ti matrix bulk-form nanocomposites by selective laser melting（SLM）：Densification，growth mechanism and wear behavior. *Compos. Sci. Technol.* 71：1612-1620.

[56] Gu，D.，Shen，Y. 2006. WC-Co particulate reinforcing Cu matrix composites produced by direct laser sintering. *Mater. Lett.* 60（29-30）：3664-8.

[57] Gu，D.，Shen，Y. 2007. Influence of reinforcement weight fraction on microstructure and properties of submicron WC-Co_p/Cu bulk MMCs prepared by direct laser sintering. *J. Alloys Compd.* 431（1/2）：112-120.

[58] Gu，D.，Shen，Y. 2009. Balling phenomena in direct laser sintering of stainless steel powder：Metallurgical mechanisms and control methods. *Mater. Des.* 30（8）：2903-2910.

[59] Gu，D.，Shen，Y.，Meng，G. 2009. Growth morphologies and mechanisms of TiC grains during selective laser melting of Ti-Al-C composite powder. *Mater. Lett.* 63（29）：2536-2538.

[60] Gu，D.，Shen，Y.，Zhao，L.，Xiao，J.，Wu，P.，Zhu，Y. 2007. Effect of rare earth oxide addition on microstructures of ultra-fineWC-Co particulate reinforced Cu matrix composites prepared by direct laser sintering. *Mater. Sci. Eng.* A445-446：316-322.

[61] Gu，D.，Wang，Z.，Shen，Y.，Li，Q.，Li，Y. 2009. In-situ TiC particle reinforced Ti-Al matrix composites：Powder preparation by mechanical alloying and selective laser melting behavior. *Appl. Surf. Sci.* 255（22）：9230-9240.

[62] Guo，N.，Leu，M. C. 2013. Additive manufacturing：Technology，applications and research needs. *Front. Mech. Eng.* 8（3）：215-243.

[63] Gurr，M.，Thomann，Y.，Nedelcu，M.，Kübler，R.，Könczöl，L.，Mülhaupt，R. 2010. Novel acrylic nano-composites containing in-situ formed calcium phosphate/layered silicate hybrid nanoparticles for photochemical rapid prototyping，rapid tooling and rapid manufacturing processes. *Polymer* 51：5058-5070.

[64] Heinl，P.，Müller，L.，Körner，C.，Singer，R. F.，Müller，F. A. 2008. Cellular Ti-6Al-4V structures with interconnected macro porosity for bone implants fabricated by selective electron beam melting. *Acta Biomater.* 4（5）：1536-1544.

[65] Ho，H. C. H.，Cheung，W. L.，Gibson，I. 2003. Morphology and properties of selective laser sintered Bisphenol：A polycarbonate. *Ind. Eng. Chem. Res.* 42：1850-1862.

[66] Hon，K. K. B.，Gill，T. J. 2003. Selective laser sintering of SiC/polyamide composites.

CIRP Ann. Manuf. Technol. 52：173-6.

[67] Hong，C.，Gu，D.，Dai，D.，et al. 2013. Laser metal deposition of TiC/Inconel 718 composites with tailored interfacial microstructures. *Opt. Laser. Technol*. 54：98-109.

[68] Hwang，J. Y.，Neira，A.，Scharf，T. W.，Tiley，J.，Banerjee，R. 2008. Laser-deposited carbon nanotube reinforced nickel matrix composites. *Scripta Mater*. 59（5）：487-490.

[69] Ivanova，O.，Williams，C.，Campbell，T. 2013. Additive manufacturing（AM）and nanotechnology：Promises and challenges. *Rapid Prototyping J*. 19（5）：353-364.

[70] Jain，P. K.，Pandey，P. M.，Rao，P. V. M. 2009. Selective laser sintering of clay reinforced polyamide. *Polym. Compos*. 31（4）：732-743.

[71] Kenzari，S.，Bonina，D.，Dubois，J. M.，Fournée，V. 2012. Quasicrystal-polymer composites for selective laser sintering technology. *Mater. Des*. 35：691-695.

[72] Khoda，A. K. M. B.，Ozbolat，I. T.，Koc，B. 2013. Spatially multi-functional porous tissue scaffold. *Procedia Eng*. 59：174-182.

[73] Kieback，B.，Neubrand，A.，Riedel，H. 2003. Processing techniques for functionally graded materials. *Mater. Sci. Eng*. A362：81-106.

[74] Kim，J.，Creasy，T. S. 2004. Selective laser sintering characteristics of nylon6/clay reinforced nanocomposite. *Polym. Test*. 23：629-636.

[75] Klosterman，D. A.，Chartoff，R. P.，Osborne，N. R.，et al. 1999. Development of a curved layer LOM process for monolithic ceramics and ceramic matrix composites. *Rapid Prototyping J* 5（2）：61-71.

[76] Krishna，B. V.，Bose，S.，Bandyopadhyay，A. 2007. Low stiffness porous Ti structures for load bearing implants. *Acta Biomater*. 3（6）：997-1006.

[77] Krishna，B. V.，Bose，S.，Bandyopadhyay，A. 2009. Fabrication of porous NiTi shape memory alloy structures using laser engineered net shaping. *J. Biomed. Mater. Res. B* 89B（2）：481-490.

[78] Krishna，B. V.，Xue，W.，Bose，S.，Bandyopadhyay，A. 2008a. Functionally graded Co-Cr-Mo coating on Ti-6Al-4V alloy structures. *Acta Biomater*. 4：697-706.

[79] Krishna，B. V.，Xue，W.，Bose，S.，Bandyopadhyay，A. 2008b. Engineered porous metals for implants. *JOM* 60（5）：45-48.

[80] Kruth，J. -P.，Levy，G.，Klocke，F.，Childs，T. H. C. 2007. Consolidation phenomena in laser and powderbed based layered manufacturing. *CIRP Ann. Manuf. Technol*. 56（2）：730-759.

[81] Kumar，S. 2009. Manufacturing of WC-Co moulds using SLS machine. *J. Mater. Process. Technol*. 209（8）：3840-3848.

[82] Kumar，S.，Kruth，J. -P. 2010. Composites by rapid prototyping technology. *Mater. Des*. 31：850-56.

[83] Kunce, I., Polanski, M., Bystrzycki, J. 2013. Structure and hydrogen storage properties of a high entropy ZrTiVCrFeNi alloy synthesized using laser engineered net shaping (LENS). *Int. J. Hydrogen Ener*. 38: 12180-12189.

[84] Kusakabe, H., Sakamaki, T., Nihei, K., Oyama, Y., Yanagimoto, S., Ichimiya, M., Kimura, J., Toyama, Y. 2004 Osseointegration of a hydroxyapatite-coated multilayered mesh stem. *Biomaterials* 25 (15): 2957-2969.

[85] Laoui, T., Froyen, L., Kruth, J. P. 2000. Effect of mechanical alloying on selective laser sintering of WC-9CO powder. *Powder Metal* 42 (3): 203-205.

[86] Leigh, S. J., Purssell, C. P., Bowen, J., Hutchins, D. A., Covington, J. A., Billson, D. R. 2011. A miniature flow sensor fabricated by micro-stereolithography employing a magnetite/acrylic nanocomposite resin. *Sens. Actuators A*168: 66-71.

[87] Li, Y., Bai, P., Wang, Y., Hu, J., Guo, Z. 2009. Effect of TiC content on Ni/TiC composites by direct laser fabrication. *Mater. Des*. 30: 1409-1412.

[88] Liu, F. -H., Shen, Y. -K., Liao, Y. -S. 2011. Selective laser gelation of ceramic-matrix composites. *Compos B* 42: 57-61.

[89] Liu, W., DuPont, J. N. 2003. Fabrication of functionally graded TiC/Ti composites by laser engineered net shaping. *Scripta Mater*. 48 (9): 1337-1342.

[90] Lopes, A. J., MacDonald, E., Wicker, R. B. 2012. Integrating stereolithography and direct print technologies for 3D structural electronics fabrication. *Rapid Prototyping J*. 18 (2): 129-143.

[91] Lu, L., Fuh, J. Y. H., Chen, Z. D., Leong, C. C., Wong, Y. S. 2000. In-situ formation of TiC composite using selective laser melting. *Mater. Res. Bull*. 35: 1555-61.

[92] Maeda, K., Childs, T. H. C. 2004. Laser sintering (SLS) of hard metal powders for abrasion resistant coatings. *J. Mater. Process. Technol*. 149 (1-3): 609-15.

[93] Masood, S. H., Song, W. Q. 2004. Development of new metal/polymer materials for rapid tooling using fused deposition modeling. *Mater Des*. 25: 587-594.

[94] Mazzoli, A. G., Moriconi, G., Pauri, M. G. 2007. Characterization of an aluminum-filled polyamide powder for applications in selective laser sintering. *Mater. Des*. 28: 993-1000.

[95] McCarthy, J. C., Bono, J. V., O'Donnel, P. J. 1997. Custom and modular components in primary total hip replacement. *Clin. Orthop*. 344: 162-171.

[96] Melchels, F. P. W., Domingos, M. A. N., Klein, T. J., Malda, J., Bartolo, P. J., Hutmacher, D. W. 2012. Additive manufacturing of tissues and organs. *Prog. Polym. Sci*. 37: 1079-1104.

[97] Melcher, R., Martins, S., Travitzky, N., Greil, P. 2006. Fabrication of Al_2O_3-based composites by indirect 3D-printing. *Mater. Lett*. 60: 572-575.

[98] Moon, J., Caballero, A. C., Hozer, L., Chiang, Y. -M., Cima, M. J. 2001. Fab-

rication of functionally graded reaction infiltrated SiC-Si composite by three-dimensional printing (3DP™) process. *Mat. Sci. Eng. A* 298: 110-119.

[99] Mortensen, A., Llorca, J. 2010. Metal matrix composites. *Annu. Rev. Mater. Res.* 40: 243-70.

[100] Mueller, B., Toeppel, T., Gebauer, M., Neugebauer, R. 2012. Innovative features in implants through beam melting—A new approach for additive manufacturing of endoprostheses. In *Innovative Development in Virtual and Physical Prototyping*, Leira, Portugal; Taylor&Francis, London, 519-523.

[101] Müller, M., Huynh, Q. -U., Uhlmann, E., Wagner, M. H. 2014. Study of inkjet printing as additive manufacturing process for gradient polyurethane material. *Prod. Eng.* 8 (12): 25-32.

[102] Murr, L. E., Gaytan, S. M., Martinez, E., Medina, F. R., Wicker, R. B. 2012a. Fabricating functional Ti-alloy biomedical implants by additive manufacturing using electron beam melting. *J. Biotechnol. Biomaterial.* 2 (3): 1000131.

[103] Murr, L. E., Gaytan, S. M., Martinez, E., Medina, F. R., Wicker, R. B. 2012b. Next generation orthopaedic implants by additive manufacturing using electron beam melting. *Int. J. Biomater.* 2012: 245727.

[104] Nikzad, M., Masood, S. H., Sbarski, I. 2011. Thermo mechanical properties of a highly filled polymeric composites for fused deposition modeling. *Mater. Des.* 32: 3448-3456.

[105] Ovidiu, G. M., Mirela, T., Radu, P., Dinu, V. 2010. Influence of the lattice structures on the mechanical behavior of hip endoprostheses. In *Proceeding of the 2010 Advanced Technologies for Enhancing Quality of Life*, *IEEE*, Washington, DC, 6-11.

[106] Parthasarathy, J., Starly, B., Raman, S. 2011. A design for the additive manufacture of functionally graded porous structures with tailored mechanical properties for biomedical applications. *J. Manuf. Process.* 13: 160-170.

[107] Polanski, M., Kwiatkowska, M., Kunce, I., Bystrzycki, J. 2013. Combinatorial synthesis of alloy libraries with a progressive composition gradient using laser engineered net shaping (LENS): Hydrogen storage alloys. *Int. J. Hydrogen Energ.* 38 (27): 12159-12171.

[108] Rehme, O., Emmelmann, C. 2009. Selective laser melting of honeycombs with negative Poisson's ratio. *J. Laser. Micro. Nanoen.* 4 (2): 128-134.

[109] Ronca, A., Ambrosio, L., Grijpma, D. W. 2013. Preparation of designed poly (D, L-lactide)/nanosized hydroxyapatite composite structures by stereolithogra phy. *Acta Biomater.* 9: 5989-5996.

[110] Rumpf, R. C., Pazos, J., Garcia, C. R., Ochoa, L., Wicker, R. 2013. 3D printed lattices with spatially variant self-collimation. *Prog. Electromag. Res.* 139: 1-14.

[111] Samuel, S., Nag, S., Scharf, T. W., Banerjee, R. 2008. Wear resistance of laser-

deposited boride reinforced Ti-Nb-Zr-Ta alloy composites for orthopedic implants. *Mater. Sci. Eng. C* 28: 414-420.

[112] Simchi, A., Godlinski, D. 2008. Effect of SiC particles on the laser sintering of Al-7Si-0.3Mg alloy. *Scripta Mater.* 59 (2): 199-202.

[113] Singh, R., Singh, S. 2014. Development of Nylon based FDM filament for rapid tooling application. *J. Inst. Eng. C.* doi: 10.1007/s40032-014-0108-2.

[114] Sommers, A., Wang, Q., Han, X., T'Joen, C., Park, Y., Jacobi, A. 2010. Ceramics and ceramic matrix composites for heat exchangers in advanced thermal systems—A review. *Appl. Therm. Eng.* 30 (11-12): 1277-1291.

[115] Stevinson, B., Bourell, D. L., Beaman, F. F. 2008. Over-infiltration mechanisms in selective laser sintered Si/SiC performs. *Rapid Prototyping J.* 14 (3): 149-54.

[116] Stoica, A. 2009. Robotic Scaffolds for Tissue Engineering and Organ Growth. In *Proceedings of Advanced Technologies for Enhanced Quality of Life*, *IEEE*, Washington, DC, 47-51.

[117] Sun, C. -N., Gupta, M. C. 2011. Effect of laser sintering on Ti-ZrB_2 mixtures. *J. Am. Ceram. Soc.* 94 (10): 3282-3285.

[118] Tjong, S. C. 2007. Novel nanoparticle-reinforced metal matrix composites with enhanced mechanical properties. *Adv. Eng. Mater.* 9: 639-53.

[119] Tjong, S. C., Ma, Z. Y. 2000. Microstructural and mechanical characteristics of in situ metal matrix composites. *Mater. Sci. Eng. R* 29: 49-113.

[120] Travitzky, N. A., Shlayen, A. 1998. Microstructure and mechanical properties of Al_2O_3/Cu-O composites fabricated by pressureless infiltration technique. *Mater. Sci. Eng. A* 244: 154-60.

[121] Vaezi, M., Seitz, H., Yang, S. 2013. A review on 3D micro-additive manufacturing technologies. *Int. J. Adv. Manuf. Technol.* 67: 1721-1754.

[122] Vaezi, M., Srisit, C., Brian, M., Shoufeng, Y. 2013. Multiple material additive manufacturing—Part 1: A review. *Virtual Phys. Prototyp.* 8 (1): 19-50.

[123] Wahab, M. S., Dalgarno, K. W., Cochrane, R. F., Hassan, S. 2009. Development of polymer nanocomposites for rapid prototyping process. *Proceedings of the World Congress on Engineering*, vol. II, WCE, London, 2009.

[124] Walther, M., Ortner, A., Meier, H., Löffelmann, U., Smith, P. J., Korvink, J. G. 2009. Terahertz metamaterials fabricated by inkjet printing. *Appl. Phys. Lett.* 95: 251107.

[125] Wang, F., Mei, J., Wu, X. 2007. Compositionally graded Ti6Al4V + TiC made by direct laser fabrication using powder and wire. *Mater. Design.* 28 (7): 2040-2046.

[126] Wang, F., Mei, J., Wu, X. 2008. Direct laser fabrication of Ti6Al4V/TiB. *J. Mater. Process. Technol.* 195: 321-326.

[127] Wang, X., Tuomi, J., Mökitie, A. A., Paloheimo, K-S., Partanen, J., Yliperttula, M. 2013. The integrations of biomaterials and rapid prototyping techniques for intelligent manufacturing of complex organs. In *Advances in Biomaterials Science and Biomedical Applications*, 437-463, Rosario Pignatello (Ed.). InTech, Croatia.

[128] Weisensel, L., Travitzky, N., Sieber, H., Greil, P. 2004. Laminated object manufacturing (LOM) of SiSiC composites. *Adv. Eng. Mater.* 6 (11): 899-903.

[129] Wilson, J. M., Shin, Y. C. 2012. Microstructure and wear properties of laser-deposited functionally graded Inconel 690 reinforced with TiC. *Surf. Coat. Tech.* 207: 517-522.

[130] Wohlers, T. 2010. Additive manufacturing a new frontier for composites. Composites Technology. http://www.compositesworld.com/columns/additive-manufacturing-a-new-frontier-for-composites (accessed May 22, 2014).

[131] Xiong, Y., Smugeresky, J. E., Ajdelsztajn, L., Schoenung, J. M. 2008. Fabrication of WC-Co cermets by laser engineered net shaping. *Mater. Sci. Eng. A* 493 (1-2): 261-266.

[132] Xue, W., Krishna, B. V., Bandyopadhyay, A., Bose, S. 2007. Processing and biocompatibility evaluation of laser processed porous titanium. *Acta Biomater.* 3 (6): 1007-1018.

[133] Yakovlev, A., Trunova, E., Grevey, D., Pilloz, M., Smurov, I. 2005. Laser-assisted direct manufacturing of functionally graded 3D objects. *Surf. Coat. Tech.* 190: 15-24.

[134] Yan, C., Hao, L., Hussein, A., Bub, S. L., Young, P., Raymont, S. 2014a. Evaluation of light-weight AlSi10Mg periodic cellular lattice structures fabricated via direct metal laser sintering. *J. Mater. Process. Technol.* 214: 856-864.

[135] Yan, C., Hao, L., Hussein, A., Raymont, D. 2012. Evaluations of cellular lattice structures manufactured using selective laser melting. *Int. J. Mach. Tool. Manu.* 62: 32-38.

[136] Yan, C., Hao, L., Hussein, A., Young, P., Raymont, D. 2014b. Advanced light-weight 316L stainless steel cellular lattice structures fabricated via selective laser melting. *Mater. Design.* 55: 533-541.

[137] Yan, C., Hao, L., Xu, L., Shi, Y. 2011. Preparation, characterisation and processing of carbon fibre/ polyamide-12 composites for selective laser sintering. *Compos. Sci. Technol.* 71: 1834-1841.

[138] Yan, C. -Z., Shi, Y. -S., Yang, J. -S., Liu, J. 2009. Nanosilica/Nylon-12 composite powder for selective laser sintering. *J. Reinf. Plast. Compos.* 28 (23): 2889-2902.

[139] Yang, J. S., Shi, Y. S., Shen, Q. W., Yan, C. Z. 2009. Selective laser sintering of HIPS and investment casting technology. *J. Mater. Process. Technol.* 209: 1901-8.

[140] Yang, L., Cormier, D., West, H., Harrysson, O., Knowlson, K. 2012a. Non-sto-

chastic Ti-6Al-4V foam structures with negative Poisson's ratio. *Mater. Sci. Eng.* *A*558: 579-585.

[141] Yang, L., Harrysson, O., West, H., Cormier, D. 2012b. Compressive properties of Ti-6Al-4V auxetic mesh structures made by electron beam melting. *Acta Mater.* 60: 3370-3379.

[142] Yin, X. W., Travitzky, N., Greil, P. 2007. Three-dimensional printing of nanolaminated Ti_3AlC_2 toughened $TiAl_3$-Al_2O_3 composites. *J. Am. Ceram. Soc.* 90 (7): 2128-34.

[143] Yin, X. W., Travitzky, N., Melcher, R., Greil, P. 2006. Three-dimensional printing of $TiAl_3$/Al_2O_3 composites. *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* 97 (5), 492-8.

[114] Zhang, W., Melcher, R., Travitzky, N., Bordia, R. K., Greil, P. 2009. Three-dimensional printing of complex shaped alumina/glass composites. *Adv. Eng. Mater.* 11 (12): 1039-43.

Zhang, W., Travitzky, N., Greil, P. 2008. Formation of $NbAl_3$/Al_2O_3 Composites by pressureless reactive infiltration. *J. Am. Ceram. Soc.* 91 (9): 3117-3120.

[145] Zhang, Y., Hao, L., Savalani, M. M., Harris, R. A., Tanner, K. E. 2008a. Characterization and dynamic mechanical analysis of selective laser sintered hydroxyapatite-filled polymeric composites. *J. Biomed. Mater. Res. A* 86A: 607-16.

[146] Zhang, Y., Wei, Z., Shi, L., Xi, M. 2008b. Characterization of laser powder deposited Ti-TiC composites and functional gradient materials. *J. Mater. Process. Technol.* 206: 438-444.

[147] Zhang, Y. Z., Sun, J. C., Vilar, R. 2011. Characterization of (TiB+TiC)/TC4 in situ titanium matrix composites prepared by laser direct deposition. *J. Mater. Process. Technol.* 211: 597-601.

[148] Zheng, B. L., Topping, T., Smugeresky, J. E., Zhou, Y., Biswas, A., Baker, D., Lavernia, E. J. 2010. The Influence of Ni-coated TiC on Laser-deposited IN625 metal matrix composites. *Metall. Mater. Trans. A* 41: 568-73.

[149] Zheng, H., Zhang, J., Lu, S., Wang, G., Xu, Z. 2006. Effect of core-shell composite particles on the sintering behaviour and properties of nano-Al_2O_3/polysterene composites prepared by SLS. *Mater. Lett.* 60 (9-10): 1219-1223.

[150] Zhong, W., Li, F., Zhang, Z., Song, L., Li, Z. 2001. Short fiber reinforced composites for fused deposition modeling. *Mater. Sci. Eng. A* 301 (2): 125-130.

第12章 3D打印教育

Kirk A. Reinkens

工程教育始终有一个目标，那就是培养具有创新精神和动手能力的工程师，他们熟悉最新的技术，并且能把这些技术运用到工作实践中。3D 打印技术正不断且有必要成为学生在解决问题和制定设计策略时的一个必须要加以考虑的方面。本章将结合 3D 打印技术，演示和分享作者之前在这方面的经验和策略。本文将通过一个改进能量转换实验的例子来展示在课程、设备和教学目标方面需要考虑的主要问题。我们也会详细地讨论实施一个较全面的设计活动所要面临的成功与挑战，包括学生打印和评估解决方案。学生的转子-叶轮设计方案相比以前有了很好的改进。它除了继续探索能量转换的概念之外，还增加了由学生来推动设计这样一个有意义的层面。该项实践活动提供了原始叶轮设计和学生设计的高度量化的对比。本章还将详细讨论如何将 3D 打印作为学生课堂教学项目及用于拓展研究课题。3D 打印业对工程实践和工程教育有着不断的革命性的影响。我们努力探索吸收这些技术并将其引入课堂，使学生更好地受益。学生有意义的实践和设计经验，包括对 3D 打印的应用，会有助于他们将来所从事的工作。

12.1 引言

作为一个将 3D 打印应用于教育的新人，我一直很惊讶于几乎每周都会收到要求简介如何使用 3D 打印机的请求。我将分享我自己从一个利用资源者转变为资源提供者的细节。我已经远离工程方面的工作数年，对 3D 打印技术的了解是有限的。在 20 世纪 80 年代末，我在波音公司的一个模型制造车间看到一台早期的立体光刻机器。最近，我访问了路易斯安那理工大学，为我的课程收集一些建议，他们经过努力已经成功实现了 3D 打印。此后，我一直有幸能够在校园里接触和使用这些设备，随后又购买了一台高品质的 Dimension uPrint SE 设备。这

台打印机不仅丰富了我的经验，而且还让我认识了 3D 打印方面的专业人士。通过我的工作，我有机会给学生、俱乐部、球队，还有研究生和科研人员提供使用 3D 打印机的机会。通过这样的机会，更多的人通过不断了解 3D 打印并将其应用于他们的教学和课题，影响深远。下文仅是关于我是如何被带进 3D 打印领域，又如何将其应用于我的教学中的例子。我希望读者能寻找一些方法将 3D 打印融入教学来扩展教学内容，并为学生提供一些探索新知识和自主创新的机会。

12.2　3D 打印在工程教育中的应用

华盛顿州立大学正在完善和发展“ENGR120：设计创新”课程的内容和实验。本课程每年服务学生约 500 名。大多数是对生物工程、土木、机械和电气工程专业感兴趣的工程专业的学生。指导教师通常包括来自这些专业的各类工作人员、研究生及老师。本课程第一年度计划中的重点就是每周向学生讲授微积分和普通化学。在过去的五个学期中，课程更加注重实践经验。课程体系的修订通过增加学生的动手实践，为学生提供了更多的自主学习机会。这门课程的形式和授课方式仍在继续调整，最近采用了翻转课堂的教学方法。在线讲座和其他资源为学生初步接触填充材料和实验室基本技能提供了基础保障。传统的每周 2h 50min 的实验课重点强调动手实践经验，让学生来探讨他们的设计和理解及检验他们的解决方案。每节课可服务 42 名学生，三个人组成一个团队。这样在团队内或团队间就会出现很好的互动。为解决管理上出现的一些挑战，实验引入了同辈学长的方法来加强对学生的支持。作为帮助新生和支持教学的资源，这些学长都是三年级或四年级本专业的学生。

3D 打印的融入开始于对路易斯安那理工大学的泵叶轮设计活动的复制，这些活动已经被我们修改并拓展到由学生驱动的设计挑战中。我们也在继续寻求新的方法来通过 3D 打印的新经验让学生的思维和个人想法得到进一步的发展。

1. 课程内容

华盛顿州立大学之前实施过一组两周的项目及课程活动，在传统的课堂教学中涵盖了多种学科的观念。这些主要是用来宣传我们的项目和团队的吸引力。这些活动的主题包含材料性能、齿轮传动机械系统的能源效率、程序控制小型机器人和电气传感器等。我们通过“鱼缸控制系统”这个项目，引出了更多的概念并应用在一个更大的系统里。这个系统的一个好处是可向学生展示不同内容和学科间的连通性。其中涵盖不同学科的概念和经验都有所涉及，意在强调个人的知识和理解能力。这个项目可以让学生对一个大的系统中的一个子系统进行探索，并考虑设计选择对整体系统性能的影响。电动机和泵子系统

的性能通常由影响其运行的一些因子的效率来决定。3D 打印技术为学生提供了选择设计的机会，并可以快速地判断和比较其性能的好坏。

2. 首次尝试

2009 年夏天，华盛顿州立大学的课程协调员参加了由路易斯安那理工大学主办，国家科学基金会（National Science Foundation，NSF）资助的研讨会。研讨会介绍了一种关于如何实现“在实验室生活”的项目。虽然激动人心，但是这种水平的改变仍需要时间。2011 年春季试点计划开始了筹划。第二年，为了更好地适应华盛顿州立大学的课程体系，对课程的设置和实施方案进行了修改，主要包括以下几点：材料的测试、梁的设计、编程的乐高微型控制机器人、电路级联开关、电动机和泵的性能、温度及盐度传感器校准。学生的最终任务还包括解释和演示能够在指定的范围内维持和调节水箱内的温度和盐度的控制系统 。

3D 打印的融入在最初的工作中只处于一个非常基础的层次。图 12-1 所示为电动机和离心泵的原始配置。在最初的研讨会上，泵性能的演示活动被延迟直到后来能提供时间来准备泵和测试装置。离心泵的配置很容易让学生联想到泵的性能和相关的实验数据。培养了学生使用谷歌草图大师绘制 3D 模型的能力。图 12-2 所示为一个使用草图大师绘制的泵壳体和叶轮的例子。该活动允许学生拆卸、实践测量、重新组装电动机和泵。利用这些测量，学生通过作图来工作。

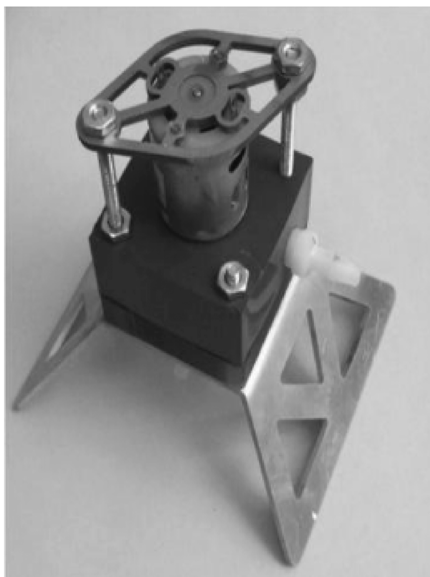


图 12-1　电动机和离心泵的原始配置

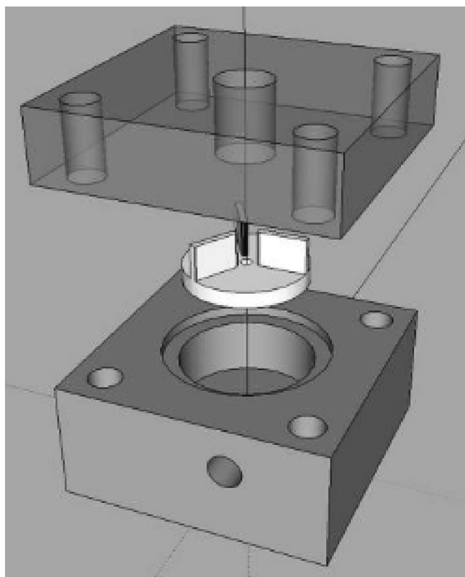


图 12-2　泵壳体和叶轮草图

如果不允许使用 3D 打印机，我们就不能给学生提供自己打印叶轮的机会。学生所使用的叶轮设备通常在校园内由用于研究的 3D 打印设备打印出来。图 12-3 所示为泵和电动机的测试装置。测试装置给学生提供了一个描述电泵系统效率的机会。用电子测量的方法测量了电泵的输入功率，同时也测量了以动能和势能形式传递到水的机械能，最终所得的效率和流量与不同喷头高度间的函数被绘制出来。图 12-4 所示为效率和流量性能的样品数据。



图 12-3　效率和流量的测试装置

该活动的难点主要集中在如何让学生不再重点关注设计与性能之间的关联。学生对实验的观察指出，典型的困难在于完成电压和电流的电子测量，有时也涉及泵机组的泄陋。从教师的观点来看，这些情况对学生来说是很好的经验积累的机会，可以帮助他们认识整体系统的设计能促成更成功的解决方案。另外，当设备发生问题时可以看作是学生学习的障碍。作为一个障碍，它可以把学生的注意力从正在进行改进的课程概念中分散出来。这些障碍为拓展 3D 打印的应用和丰富学生的设计经历提供了机会。

3. 持续改进

这个活动原本是强调能量转换的概念。这在接下来的几个学期中也是重点。学生收集的数据通常有一定的系统性和连续性，从而使得他们能够在与一些核心理念一致的情况下对效率和流量进行分析解释。一台新的 uPrint SE 3D 打印机给解决项目中的一些弱点问题带来了新的机遇。测试过程中，增加水头压力往往会造成更大的漏水，会显著影响其性能，这将可能导致水渗入电动机系统而损坏整个系统。因课堂时间有限，会阻碍我们让学生亲自解决这个问题的实践机会。

关于一些教室设备的问题，指导教师选择新打印机来实践并开发自己的解决方案。课堂活动重新设计需解决三个方面的问题：①需要创建电动机和叶轮的分离，帮助避免水污染电动机；②学生倾向在电动机上进行电气连接，这些

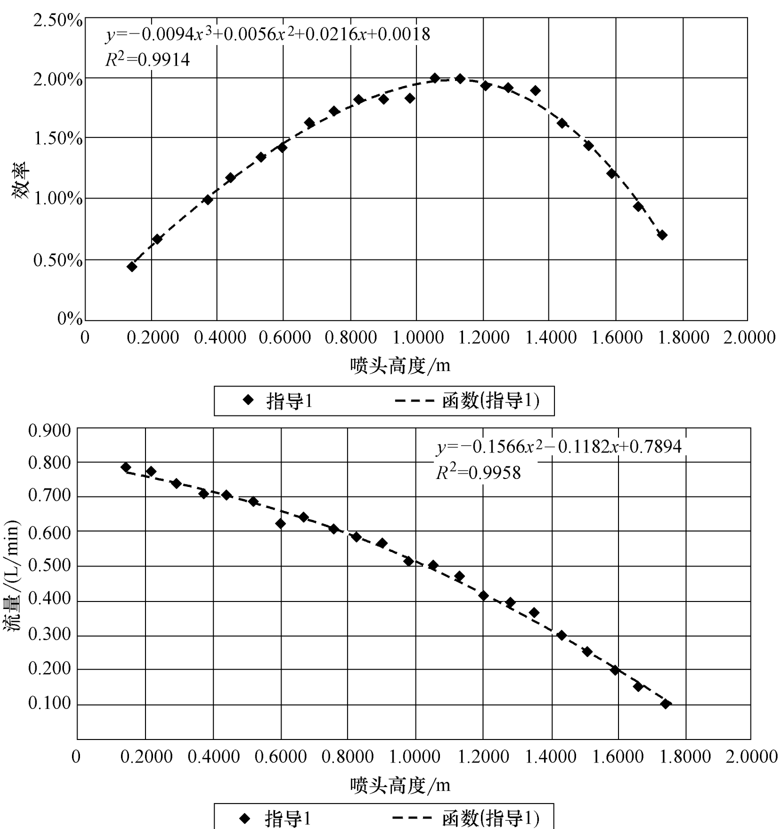


图 12-4　样品的效率和流量的性能数据

操作和测量会造成短路；③学生不能够使用自己的设计来轻易地替代原始叶轮。对于草图大师来说这是简单的，草图大师允许创建一个解决方案和输出设计并进行打印，这对指导教师来说是一次丰富的体验。图 12-5 所示为新的配置，有三个打印部分：电动机安装位置升高与泵壳体分开，绝缘的护圈可阻止电动机的旋转和学生测量引起不必要的电气短路，以及一套和固定螺钉合并的联轴器。与大多数设计一样，它满足了不同程度的需求。通过机械方案的折衷解决了电气问题。安装的电动机工

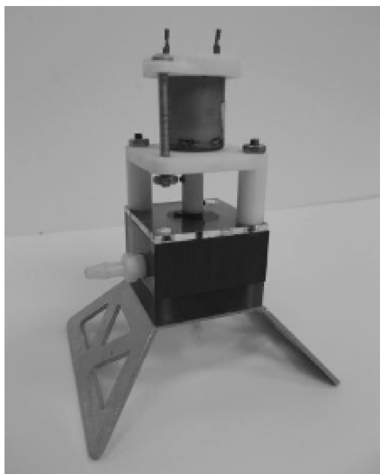


图 12-5　指导教师设计的电动机泵配置

作很好，但电动机和叶轮轴之间的耦合更难以通过配置进行测试，3D 打印制造的耦合器不适合用螺钉固定。指导教师也可再次参与其中。

同时课程也给学生提供了一些初始的设计环节。绘图练习集中体现在复制或重新设计这些泵的叶轮。我们确实期望新设计的 3D 打印叶轮零件与原叶轮一同进行测试。创建图纸和准备必要的 STL 文件的经历及所展示的技能都深化和强化了课程的设定目标。学生对这样的打印训练反映良好。每组三个学生选择一个叶轮进行设计并打印，学生不直接参与打印过程。这样成功打印出各式各样的叶轮，但大部分仅适用于水泵叶轮。图 12-6 所示为由学生设计制作的各种叶轮样例。在学生进行叶轮泵的组合操作过程中出现了难以预测的困难。学生小组很少能够在有限的课堂时间配置、安装和测试他们的叶轮。叶轮、泵和电动机的机械装配更是难以成功实现。

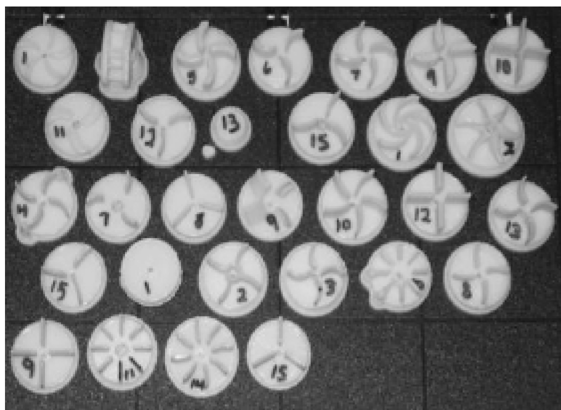


图 12-6　学生设计的叶轮实例

与此项活动同时进行的是对简易的商用喷泉泵的性能测试。这些泵将被用于剩余学期的其他实践活动。这一方案解决了课堂水泵漏水的问题，简化了必要的电气连接。这让学生能专注于其他方面和编程，最终展示他们监测和控制系统模型内温度和盐度的能力。

让学生体验他们的设计选择的显著影响仍然是课程修订的一个目标。在有限的时间内进行电线布线和测量的困难，使得学生考虑其他的选择。商用喷泉泵的简易性和我们 3D 打印机的新经验让我们把这两项结合到了一起。

4. 简单的、易管理的、可测量的

我们正在初步使用一少部分商业喷泉泵。这些潜水泵有密封的电气连接、磁耦合的转子以及叶轮设计。图 12-7 展示了一个正在使用的具有备用叶轮的喷泉泵的样例。转子-叶轮装置安装在一个绕转轴的圆柱形陶瓷磁铁内，这个

磁铁的径向方向被极化。叶轮位于转子的终端，并与其旋转轴同轴，该组件可以在电动机泵壳体内的中心轴上实现灵巧的滑动。我们一般选择更大更常用的泵供课堂教学使用，这些泵还使用一个更大的转子叶轮组件，使学生最终装配起来更加容易。一些初始的设计选择是非常必要的，以帮助确保学生可以关注设计并打印他们所选择的叶轮。我们采用更小的廉价的磁铁来替代圆柱磁铁，它与转子叶轮轴的替代设计工作得很好。图 12-8 所示为草图大师绘出的转子叶轮装配的经典设计和计划供学生使用的可替代的转子设计。



图 12-7　喷泉泵备用叶轮的样例

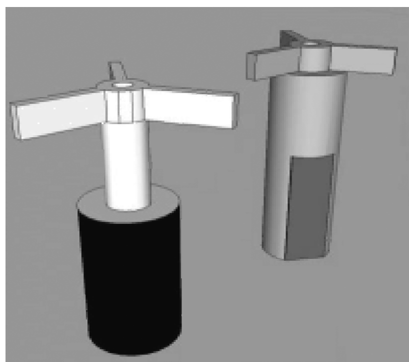


图 12-8　经典设计和可替代转子的设计

部分指导教师通过实际设计、打印并结合实践测试证明，最终产品可以很好地被使用，同时可以替代经典的转子叶轮。此外，这些设计可以在几小时内被分批打印出来，并有足够高的质量和耐用性而成功地用于学生设计环节。

5. 修改设计的挑战

基于指导教师的实践判断，学生的设计体验可以拓展纳入一个包括个人 3D 打印环节的更完整的设计过程。作为一个主要的机械工程领域的挑战，对

泵的效率和流量的评价在不同的学科中都有实际应用。借助免费的教育版草图大师设计工具，使得所有学生有机会进行3D绘图。该软件插件的添加允许学生将图样输出为STL文件。因此学生有能力审查设计，找出错误或形式上的缺陷并进行调整。随后就可以进行打印前的第二次性能测试。

预期的设计过程主要包括以下方面：

（1）泵的概念回顾　提供学生阅读和视频材料介绍讨论离心泵设计中需要考虑的关键概念。概述的物理特性主要包括：泵壳、入水口、叶轮大小、叶片形状、蜗舌和排放结构。设计选择的第一重点就是叶轮大小和叶片的形状。拓展活动包括创建插入文件改善壳体结构以提高结构表现性能的可能性。学生应该在他们的设计优化中体现对这些概念的考虑。

（2）测量　学生拆卸喷泉泵和获取创建原型叶轮和电机泵壳体图样所需的原始测量值。这些测量允许他们重现设计并考虑壳和叶轮的几何形状和功能来决定新的设计中需要进行的改变。对几何尺寸和公差的简短讨论提供了一个初步的方向来进行测量、绘图和打印而形成解决方案。在这个项目中公差非常灵活，大多数遵循通用指南的设计可以被有效地测试和比较性能。学生的最终设计应该体现出对原始设备的测量。

（3）草图大师制作图样　学生使用他们的测量数据并合作来创建原始叶轮的个人设计图样。然后是学生重新创建基体并修订和改进自己的叶轮设计。这主要是一个软件学习经验，使学生能自如地进行电脑辅助设计和对设计想法进行有意义的表述。团队评审彼此的图样，核实所需尺寸并寻找那些可能会阻碍设计所需的形式、匹配度和功能方面的隐患。审核后会提交给学生一份审核清单，其包括尺寸不精确的结构、缺失的面或其他将会影响零件3D打印质量的项目。学生根据课程约定的输出程序和文件格式命名。以最终输出的STL格式的文件进行初始的3D打印。

（4）3D打印、审查和重新设计　收集学生提交的最终文件然后提交进行集体打印。非STL格式文件或文件有重大错误的会注释后返回给学生。可以由指导教师或同辈学长来审查有问题的图样。成功的打印件返给学生。图12-9显示了学生设计的叶轮实例。学生对打印设计进行一个完整的审查来对形式、匹配和功能进行验证。最重要的是必须保证磁铁安全地组装，转子叶轮必须适合外壳并可在中心轴上自由旋转，叶轮设计必须适合外壳及其随后的任何结构改进。有文件错误或其他设计问题的设计都被允许进行改正，并要求进行后续打印。

（5）总装、测试和评价　学生完成各自的组装原型设计。图12-10显示了修改后的效率和流量测试配置。原始的叶轮和学生设计的转子叶轮间的变化可

以通过图 12-3 所示的测试配置进行快速评估。团队通过电动机泵机组工作水头高度的变化完成了对效率和流量数据的收集。图 12-11 是一个学生收集的数据结果的图形实例。图表比较了个人设计与原始叶轮的差异。学生和团队对相关的泵的关键参数进行评估，重点指出设计的优缺点，并给出可以优化性能表现的设计选择的建议。

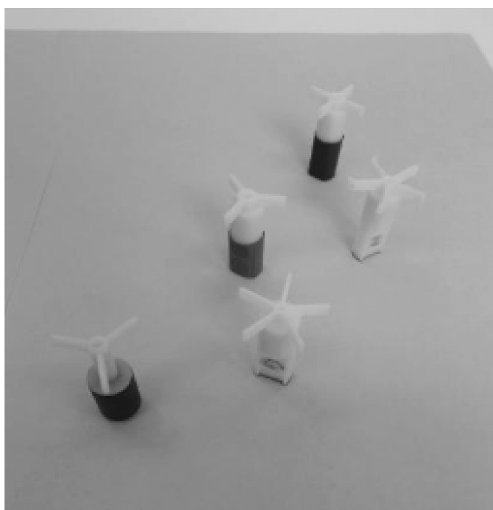


图 12-9 学生设计的叶轮实例



图 12-10 修改后的效率和流量测试配置

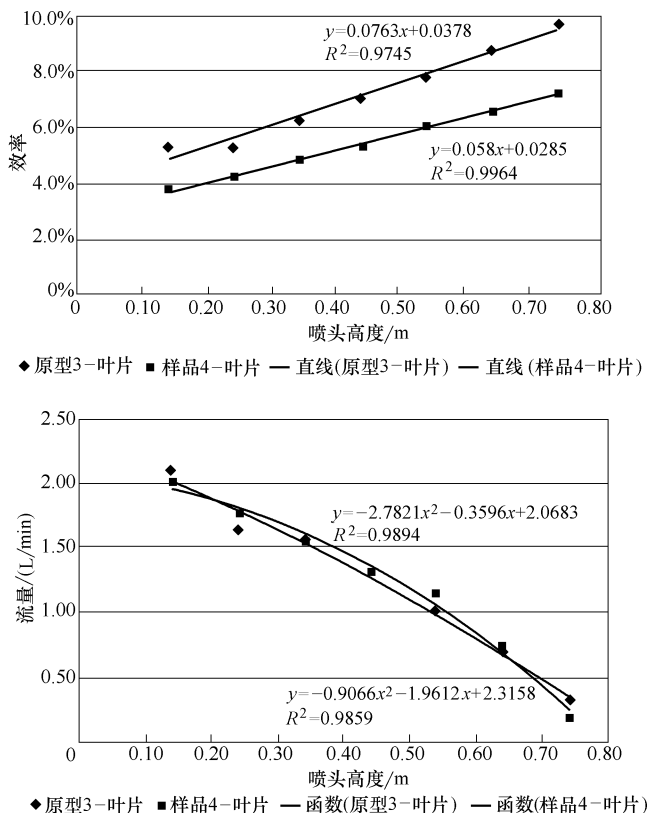


图 12-11　原始叶轮和设计叶轮表现的比较

6. 活动评论

鱼缸控制系统项目中内容的调整，始终强调了能量转换这个课程主题。引入学生亲自参与的设计经历相对以指导教师讲解为主的形式更受学生欢迎。实际测量活动、计算机辅助绘图、3D 打印的结合带来了实用的技巧和经验，为学生提供了一个更容易完成设计的基础平台。

课堂设备和程序的改进，有助于强调概念的理解和学生对于 3D 打印经验的积累。商业喷泉泵引入课堂解决了先前项目的弱点，现在输入功率的测量可以无需进行接线，完成更加容易，而这部分的活动会被覆盖在课程其他时间里详细完成。安装和移除叶轮不仅为前面的设计提供了一个良好的实践活动，相对简单的潜水泵大大减少了学生准备和完成数据收集所需的时间，这些水泵简化的特性也使得其可能被应用在桌面 3D 打印配置上。

学生表现的评价应该集中在目前的课程目标上。这是一个基础的概论课程，侧重于学生基本概念的联系和建立。该课程的性质和实施方式决定了采用

综合的评价方法。在课堂活动中，学生需要掌握使用软件测量和绘图的技巧。这个项目最终要求学生准备一个简短的汇报 PPT，内容包括设计选择及其与泵相关的概念的联系的总结，测试数据和原始转子叶轮与学生设计的比较结果的描述，最后是对一组集中在动手能力主题上的概念性问题的回答。项目最终结果期望每个学生成功递交并打印不同于原始设计和队友设计的转子叶轮设计。

在课堂情景上实现有意义的 3D 打印活动面临一系列的挑战。设备的适用性和可操作性是克服挑战的重中之重。Uprint SE 打印机为本课程进行改变提供了很大的灵活性。这个设备的附加服务提供了高耐久性、易于操作和高质量的最终产品，并使得改变非常易于管理。本课程作为实践或实验课程的方式也提供了较大的灵活性。在这个构架下，需要选择一个复杂程度或者通过改进能适合目前课程周期的项目。同时，项目也需要考虑学生设计部分的范围和选择以确保学生在活动中获得成功所需要的指导程度。

12.3　一个扩展活动：机器人设计挑战

这门课还继续将学生 3D 打印的经验拓展于相关的类似课程项目中。除了中央鱼缸控制系统内容之外，还包括一些职业和个人发展的模块。所有的学生通过购买材料、组装和编程设计制作一个简单的机器人。图 12-12 展示了原型机器

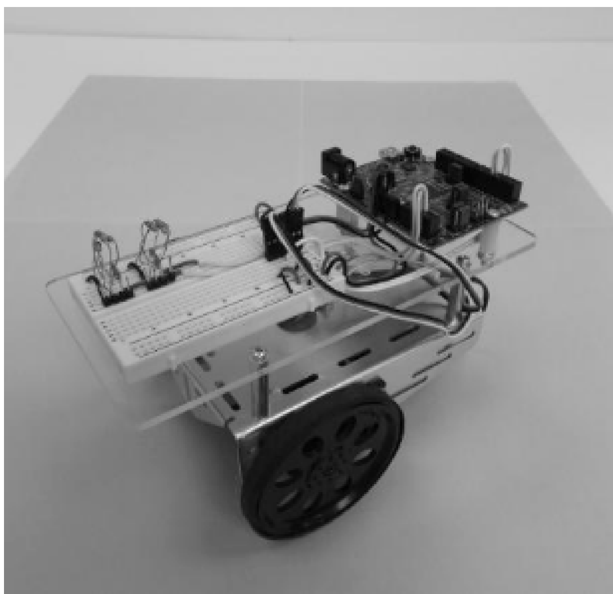


图 12-12　原型学生机器人的配置

人的配置。这个机器人在课堂上被用于学习开发和编程练习，这些方法后来被应用于鱼缸控制系统。此外，由 4~6 名学生组成的团队挑战完成一个巡线机器人项目。该项目包括三个方面的设计：通过车轮巡线的设计来增加机器人的速度、添加传感器和编程设计自动巡线、设计和制造解决方案所需的传输桥梁。

增加机器人速度的挑战主要是 3D 打印的扩展应用。承担这部分项目的成员必须对原型机器人进行测试来了解编程、伺服旋转特性和车轮尺寸。随后学生必须设计一个新的车轮，预测设计的性能并和原始设计结果进行测试和对比。项目要求设计的新车轮适用于额外的工作伺服壁。新设计的结构性能的评估主要从以下两个方面：一个是在固定的距离内测量的车辆平均速度，另一个是设计车轮的重量。性能表现的分值是由车轮速度与质量的比值最大值决定。图 12-13 显示了一个学生的车轮设计实例。从最终产品中获得的经验和理解以及最终的产品还必须结合其他团队设计的元素，最后完成对巡线装置性能的额外评估的挑战。

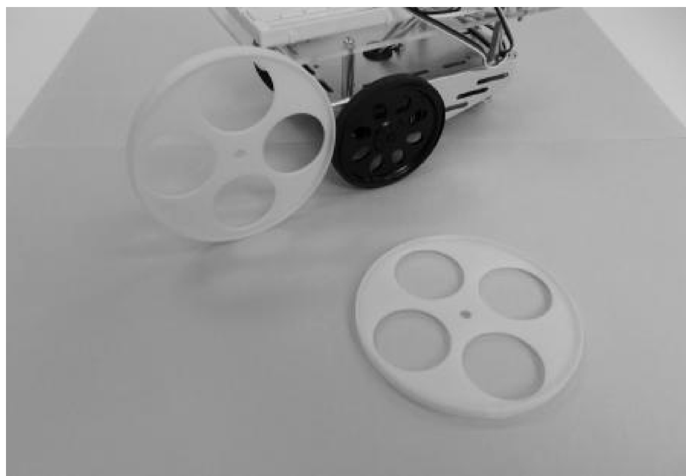


图 12-13　学生车轮的设计实例

该活动为学生提供了另一个参与设计和 3D 打印应用的机会。初始的性能建模和最终产品的物理特征的预测，对最初的设计经验积累是比较重要的。

12.4　超越课堂

在培养新的工程师的过程中，工程教育往往注重学术和课外的实践综合训练。除了在这里提供的例子，其他一些学术研究项目的例子的应用也受益于

3D 打印。计算机辅助设计课程经常借助 3D 打印将零件由设计图样转变成实物。这些活动可以帮助学生验证各种各样的机械设计特点和更熟悉开发配合零件所需的样式、匹配度和功能。机械设计和制造课程探索和比较传统制造业和 3D 打印技术所涉及的相关内容。课程内容覆盖几何尺寸和公差的概念，使之更加完整，从而帮助学生理解完整的设计过程。有些科室利用 3D 打印工具来创建供演示或实验室所用的设备，用来更新他们课程中的对学生来说具有挑战性的概念领域。最后，作为毕业要求的高级设计项目的广泛采用，继续受益于 3D 打印带来的影响。当然，不同领域的需求是不同的。没有正式的计算机辅助设计经验的学生可采用更简单的工具和准备原型来支持他们设计概念的开发。基础好的学生采用 3D 打印通常会经历多个设计循环。设计变更之间的周期缩短，帮助学生得到经过更好准备的设计并取得高质量的最终产品。

学生参加课外俱乐部、球队、比赛和他们自己的个人项目，一直是公认的有利于拓展学生在工程及解决问题上的实践经验。由于学生很少或根本没有制造经验，因此完成优质的项目可能非常困难。甚至那些积极的有求知欲的学生可能会花几个小时学习如何使用传统的机械制造技术，但因为出现错误使他们的成品无用。3D 打印的快速成型能力允许学生以很快的速度制造产品，并只需在功能性上进行一些可能的权衡。例如，通过包括小型无线遥控车辆的前后微分外壳、全尺寸的竞赛车辆的拨片换挡的初步设计、具有可变螺距螺旋桨系统控制的飞机的模型制造，以提高个体学生的项目实施质量和流线化装置装配的质量。来自不同工程学科、学院或者大学的学生参与创新创业活动，利用 3D 打印技术去交流和推动新颖的想法实现。研究生和研究人员也经常探索和超越其边缘学科的工作。通过引入 3D 打印技术，它可以成为科学探索的另一个工具。支持研究的制造车间通过这些制备方法通常能够满足一些独特设计所带来的意想不到的需要。

12.5　结语

基于课堂教学模式的 3D 打印技术提供了转变课堂经验的机会。甚至对一个运行良好的实验室，通过分析经验和实际应用间的联系也会从中得到很大的收获。包含简单的建模软件的 3D 打印技术，使得学生在他们的职业生涯的早期就可以为机械系统开发现实的设计方案。通过引入并重视可选择转子叶轮而进行的结构重组的设计开发，提供了对解决方案有意义的设计参照并能够进行性能的参照对比。3D 打印为学生提供了把他们的想法变成现实的机会，给予了他们更大的自主权，并鼓励他们考虑要如何应用他们所学的背景知识和新的

概念。

3D 打印对工程专业的学生继续从事本专业（或专业保留率）的影响也可以得到推断。影响工科学生从事本专业的因素广泛，主要包括但不限于社会经济、人口统计、课程和教学以及学生的参与和经验。3D 打印使得学科让学生有更多的参与机会从而对学生在课内课外都产生了影响。这些变化有助于学生继续获得工程学位。课程变化对教学质量和有效性的影响巨大。3D 打印继续为教师提供了制作展品和实验或实践活动的机会，这些会对学生的工程实践产生积极的影响。大部分招聘人员听到优秀学生说，他们想亲自用双手设计（某些东西）。但学生常常因工程课程和缺乏实践经验而失去信心，尤其是在第一年。一些学生以参与工程俱乐部和团队为契机，加强他们的工程经验。3D 打印已经或将进一步应用于这些课外实践活动中。

为满足科技的发展和 3D 打印技术传播的需要，学校及时更新新设备和引进新技术更充满挑战。可以预见，3D 打印技术在整个学科上的发展和普及速度会持续增加。3D 打印技术在商业企业等公共部门的广泛采用与发展，将会不断推动新工艺和更广泛的应用领域。各种形式 3D 打印技术的进步将继续为各种工程应用提供良好的发展机会。

第13章 个性化植入与3D打印

Mukesh Kumar 和 Bryan Morrison

3D 打印正在快速占领个性化医疗植入物制造领域。本章将主要论述 3D 打印技术和相关的成像技术在骨科患者个性化植入物定制方面和产品具体设计方面的应用，并且阐述了如何利用现有法规来解决或缓解一些与医疗设备制造相关的风险。但是在整形外科植入领域，我们意识到 3D 打印技术相对较新，因此本章会将读者带入医学领域设备的法规中。此外，本章还将讨论制作各种仪器和植入物必要的处理步骤。然而有许多反对者以成本高为理由不接受这种技术，所以本章将通过比较传统加工方法和 3D 打印方法的加工步骤来讨论成本问题。这样的比较可以准确地估计成本以及 3D 打印技术对个体化医疗的实际价值。此外，本章还将向读者介绍多种成像技术及其局限性以及它们在进行患者个性化设计中的角色，这些都将成为 3D 打印的一部分。3D 打印仍然是一个相对崭新的领域，因此必须要有质量控制技术的支持，这样植入物的性能才能更广泛地被接受。本章指出了如何使用和支持这种新兴的质量控制技术，以帮助减少这种疑虑。最后结合自己的判断展望了骨科整形、个性化植入物、器械、手术指南未来的发展思路。

13.1 引言

3D 打印开辟了一条新颖的制造和设计个性化产品的路径。本章将重点介绍其中一方面的个性化产品，即医疗植入物和相关设备，更强调了大关节植入物，尽管该技术在牙科领域已经有了很大的进展和临床实践。医学植入领域不是新的学科，如关节置换假体已经存在很长一段时间。在某种程度上，其中一些已经开始使用传统的制造方法进行个性化制造。例如，市场已经在宣传与患者匹配的植入物，虽然只是限于特定的、异常的骨缺陷患者或由于疾病、功能

性损坏或肿瘤切除引起的功能畸形的患者。在这种情况下，通过计算机断层扫描（CT）或核磁共振成像（MRI）对患者进行扫描，来评估骨缺陷尺寸，并创建可取代缺陷部位的物理骨模型。利用该物理模型和病人的 CT 或 MRI 扫描结果，设计个性化的植入物，最终使用传统方法进行加工。通常情况下，已加工的植入物和物理骨模型被运到医院，外科医生可以使用骨模型来确定植入物的最佳位置。虽然临床上是成功的，但是使用传统加工方法制造植入物非常耗时，而且原材料浪费较大。此外，在一定程度上，手术结果依赖于外科医生将植入物放置于正确的位置，以及将植入物放置在正确的位置的能力，所以要使用提供的塑性骨模型来作为一种术前的视觉和触觉帮助。此外，与植入物本身同等重要的就是植入物的加工方法，如果可能的话，利用 3D 打印技术可以更好地促进设计，设计出病人的专用器械和手术指南，可以帮助外科医生准确定位植入物的位置。

意识到 3D 打印技术领域及相关法规仍在发展中，本章旨在让读者了解医疗植入物的各种细微差别，特别是涉及骨科及个性化设计和使用 3D 打印设备等方面的问题。本章最后对与 3D 打印技术相关的医疗植入物及设备发展进行了展望。

13.2 临床应用之路

在临床使用之前，植入装置必须明确不同国家的监管审批流程。下面是一个非常简单的医疗器械法规解释，以及它们是如何影响个性化医疗产品。读者须意识到，收集信息、了解新技术各个方面的含义以及研究人员、合作者和监管机构建立共识都需要时间，并且法规总是要遵循技术的发展而变化。读者也应注意，不同国家之间医疗器械法规是存在很大差异，并且复杂多变。此外，获得最新法规、指导性文件和医疗设备的标准的最权威的机构是官方食品和药品管理局（Food and Drug Administration FDA—United States），可通过欧洲委员会（European Commission，EC）和国际标准化组织（International Standardization Organization，ISO）网站了解。

在美国，医疗器械是根据其对病人的风险等级进行分类的。一般来说，Ⅰ类器械包括压舌板等；然而，基于风险和潜在的未知水平，骨科植入物属于Ⅱ类或Ⅲ类。Ⅱ类器械要求设计持有人证明接受审查的装置与以前通过审查的装置的等效性。如果该设备与以前通过审查的装置是等效的，那么人们对该设备的特点就相对比较了解，并且对风险的水平和风险缓解程序都有很好的理解。对于骨科植入物，其与以前通过审查的设备不同，具有更高的风险水平，要使

用一个单独的分类。第Ⅲ类有一个监管路径非常具有挑战性和耗时的审批程序，有时需耗时几年。

除此之外，法规对装置的设计持有者使用3D打印生产特定病人的仪器和设备提出了挑战。这包括对那些具有相同功能，但为符合解剖或者特定病人的生物力学要求而形状不同的个性化植入物该如何获得监管部门的批准。作为个性化的追求，涉及更大的复杂性，因此这一法规要求变得更加复杂。可想而知，医疗设备可以根据病人的解剖、骨密度、骨的孔隙结构，以及特定的抗生素涂层、肽和其他个性化的生物分子量身定做。3D打印技术的出现带来了成功的可能性，使植入物不仅可以匹配病人的骨骼，也可以用于制造因位置的改变而引起密度变化的植入物，从而影响种植体重建部位的力学性能和生物力学状态。可以通过加工不同的多孔生长表面植入物，从而产生适配的生物固定。且不谈这种差异有无必要进行讨论，但不可否认的是，3D打印技术的现状可以加工出这样的植入物。遗憾的是，在笔者撰写本章内容时，现有的监管框架并没有很好地调整以适应这种很具潜力的技术。相信监管机构在意识到3D打印的潜力及创建个性化植入物的能力之后，强大和精心设计的法规将最终会颁布。然而，一个合乎逻辑的做法可能是为低风险产品制定法规，并逐步扩大范围将高风险产品包括在内。正是由于这个原因，目前可以用个性化的仪器和装置来正确地放置植入物，而更高风险的个性化植入物的开发正在等待相关规定的出炉。到那时，回答为什么3D打印技术使得可以在手术室（Operating Room，OR）以最小的安全风险使用的问题，将有助于确定哪些产品可以以最小的被市场监管排斥的风险投入市场。当然，这些设备将仍然需要满足所有现有适用的标准和FDA的要求及外国监管机构的要求来满足在这些国家的销售。

13.3 模板软件：植入物的大小

在手术室，除了实际植入物，外科医生还需要借助仪器。在手术前，外科医生使用基于特定病人的X光片，以确定用于手术的植入物的大小。将带有形状和尺寸信息的植入物覆在特定病人的X光片上，以确定适合患者的最佳植入物被称为放样。模板是由植入物制造商提供的特定设备，目的是帮助决定选择的植入物的最佳尺寸。此外，模板有助于医生确定手术切口位置以及植入物的位置。在某种程度上，放样制模是为每个病人确定一个个性化产品的第一步。

而大约在十年前，胶片X射线是常用的，但现在许多医院已经转为运

用数字 X 射线系统。目前的做法是结合病人的 X 射线结果和植入物的轮廓分析来确定一个特定病人需要的植入物的合理尺寸。这是通过专用软件完成的，这些软件可通过许多通过上市前通告审查的供应商获得，X 射线图片投放在屏幕上，根据已知的缩放对象进行校准。由于这些缩放对象在复杂程度上可能不大相同，因此在某些情况下，甚至可以使用一个 25 美分硬币作为标记。在描述各种成像方式时，我们将参考这方面的内容。很显然，一个通用的缩放对象是最佳的，但一般的 X 射线技术人员仍然使用他们自己的缩尺。如果没有在 X 射线中看到标记或标尺，一些软件工具会自动假设 X 射线在 115%的缩放程度。这就可以使模板等比例缩放在视图中，然后移动到一个适当的手术位置。通过这个过程，一个手术外科医生可以从那些提供的模板中确定最佳的配合。这个特定的模板决定了病人植入物的尺寸。

13.4　牙科行业：大量私人定制产品的例子

个性化产品最明显的进步是在牙科使用数字制造方面。利用咬合的可塑造型设置成塑料模型，从而形成病人的口腔负模型，这种方法在近十年前是常见的。然后用其铸造出硬模型，产生一个真实的口腔印痕和有缺陷的牙齿。利用这些信息，牙医会在牙科实验室研磨一种材料，给病人制造出一颗修复性的牙齿。然后这颗牙再被送回到牙医那里，以评价其尺寸和形状是否合适。这个工作流程要求病人需要多次与牙医会面。除了这种不便之外，由于热固性塑料和硬化石膏的固有收缩，在最后零件中出现尺寸和形状偏差是很常见的。随后研发工作者开发出一种固化过程中没有变形或收缩的可塑性材料，但这对该领域的发展并没有起到质的影响。随着数码摄像的出现，在牙科领域出现了许多质的变化，它可以拍摄到病人口腔的图片，并且这个软件可以描绘出牙齿图像上的缺陷。详细地说就是这个摄像系统可以拍摄患者大量的牙齿和口腔图片。使用专门的软件，使用这些图像使病人的口腔和牙齿进行一个三维再现。牙医再对所捕获的数字图像标定缺陷。考虑到咬合齿的几何形状，以确保适当的咬合，该软件会创建一个三维体积的缺陷。该软件会输出一种 CAD 文件，该文件被发送到一个 3D 打印机器上，当病人等待时，打印出植入物。然后外科医生植入这种通过 3D 打印的个性化产品。将现有的工作流程与十年前的工作流程进行比较就显示出了数字制造的优势。病人不需要多次诊疗并且避免了由于模具误差导致的尺寸偏差。植入牙的配合质量更加优异。

13.5　与患者匹配的手术导板和骨模型的3D打印

近期，骨科治疗不仅要用前述模板法得到尺寸合理的植入物，而且人们越来越意识到，从生物力学角度，植入物的放置位置更是患者恢复健康的关键。在过去的几十年甚至在今天，很大程度上，手术前的准备仍是基于外科医生可视化的骨解剖经验和获取患者的二维X光片，以便获得放置植入物的正确位置。为了理解这一关键步骤的复杂性，必须通过一个小的外科手术切除介入软组织来观察和识别骨的解剖位置。如果加大手术复杂度，假想是在血液中和潜在的出血环境中实施手术。一般公认的方法就是利用CT或MRI扫描信息来正确识别起始的参考基准面或线，这样才可能确定缺陷部位的准确位置。此外，在手术室里有专用的牵引和固定骨骼的医疗器械和工具，这样可以帮助医生快速、准确地在骨骼上进行必要的手术切口来为植入做准备。为了使植入物精确植入，引入了手术导板辅助技术。

下面将详细阐述如何创建个性化定制解决方案。首先，通过CT或MRI获取骨损伤部位和其他可能解剖部位的相关数据，然后方案设计工程组与整形外科医生合作进一步确定参考点到关节面的距离。基于这些参考点，外科医生就可找出正确放置植入物的位置。外科医生批准这项手术规划并利用相关的数据信息生成CAD文件。为了帮助外科医生对受损部位进行可视化，还须创建病人现有骨结构的CAD文件。在这种情况下，这样的规划将为许多患者制定个人专用导引文件，为了尊重患者的隐私和确保引起不必要的信息混淆，所生成的CAD文件将进行独特的标识。由于不同患者骨结构的差异性，从原始数据编写代码，转换代码，细化这些术前规划变得不切实际。将这些CAD文件转换为STL文件，由3D打印设备来制作患者个性化定制的骨骼模型和植入物。这些骨模型和导板的制作完成后，从设备中取出，清洗干净并进行质量检测。质量检测的方法很多，但最常规的检测是保证尺寸精度。最常用的方法是数字扫描，使用结构光来扫描3D打印零件表面。这样会产生另一个可与原始CAD文件相比较的CAD文件。这两个CAD文件的差别必须在规定的公差范围内，这样规划才被允许用于外科手术。

在手术过程中，外科医生通过切口暴露出骨受损部位，并使用导板确定放置专用仪器的精确位置。如果选择了一个切穿的导板，一旦切割，按正常外科手术程序将导板移除，并将植入物定位和固定。使用个性定制的手术导板可以使外科医生能够更精准地放置植入物。由于骨模型和导板是基于患者个性化定制的，手术结束后，这些将作为生物危险材料被处理掉。用于临床的几个商业

导板制造商为：Zimmer—Patient Specific Instruments；Biomet—Signature；Deputy—TruMatch 和 Conformis—iJig。

由于特定患者的导板被放置在手术部位的开口部位，因此这些患者的骨模型和导板必须符合下列的一些监管要求，以确保生物安全性和有效性。

1）这些短期暴露的材料必须具有良好的生物相容性，并符合国际标准 ISO 10993-1《医疗器械生物学评价　第 1 部分：评价和测试》。

2）这些零件的机械强度要求在外科手术过程中必须确保导板不会出现断裂。由于这些骨模型和导板一般都不承受载荷，因此，对其力学强度的要求只要能足够承受在正常外科手术中所受的冲击即可。

3）根据装运到手术室的方法不同，这些零件必须满足下面一个或多个条件，以确保产品符合装运要求并在临床使用前无菌。

a）包装系统的完整性测试包括以下内容：包装的完整性（ASTM F2096：鼓泡试验）；密封的完整性（ASTM F1886：目视检查，ASTM F1929：染料试验）；密封强度（ASTM F88：密封强度试验，ASTM F1140：抗内部加压损坏试验）；包装系统性能测试/分布模拟（国际安全运输协会）程序；ISO 11607 最终灭菌医疗器械的包装。

b）无菌：ANSI/AAMI/ISO 11137《保健产品灭菌　辐射》；ISO 17665《医疗器械的湿热灭菌》；ISO 11135《医疗器械的环氧乙烷灭菌》。

导板的临床使用有可能还有许多其他的标准和规格也必须满足。建议读者参考美国食品和药物管理局以及国际标准组织的网站，以获得更多最新的指导，或者读者也可直接咨询监管专家。

13.6　常规产品的 3D 打印

为了了解 3D 打印在骨科制造领域中的发展潜力，就必须要考虑体内骨表面生长的演变过程。由于金属植入物表面粗糙或为多孔结构，骨植入物通常使用能够与周围骨融合（骨整合）的金属体系（钛合金、钴铬钼合金等常见合金）。传统制造多孔结构的方法包括粉末烧结和喷涂。但是，现如今随着人们对骨表面融合的理解更加深刻，推动了骨融合表层更加多孔化及仿生化，使得人造骨更加类似于自然骨。通常我们认为大孔隙能够提供足够的骨融合空间。目前针对骨损失严重，骨质差的问题，临床上越来越关注植入骨与宿主骨之间的连接，对骨融合的需求也在不断增长。这已经被 Trabecular Metal ™（Zimmer，印第安纳州），Tritanium™（Stryker，密歇根州）和 Regenerex ™（Biomet，印第安纳州）引进，并在临床上成功验证。目前多孔结构的制造方

法包括粉末冶金烧结、物理气相沉积、化学气相沉积等。虽然这些多孔结构在临床应用上起初被认为是成功的，但是这些结构并不是真正意义上的仿生结构。为了使多孔结构能够达到真正意义上的仿生，人们逐渐开始考虑利用3D打印方法来制造人造骨骼。3D打印的优势就是能够生产具有不同孔隙度、弹性模量和孔洞结构的骨融合层，从而达到仿生自然骨结构。通常的生产流程如下：

1）包括实体和多孔区域的计算机辅助设计文件的生成。

2）构建多孔结构的细节，使它尽可能地仿生。

3）将信息输入3D打印设备来生产零件，对于Ti6Al4V合金，其化学成分及力学性能要求见ASTM F2924-14，ASTM F3001-14及FDA的指导文件（该文件用于工业和FDA评审人员，主要针对金属等离子喷涂的骨科植入物涂层的测试，主要考虑支持上市后监管的要求）。

4）机械加工表面应确保配合组件精确配合，例如用超高分子量聚乙烯（UHMWPE），要求避免因为细微摩擦而产生的碎片。

5）将残留在零件表面的金属粉末、加工时的辅助剂（如冷却液）清洗干净（ASTM F2847）。

6）满足ASTM A 967-13的钝化标准

7）包装和终端灭菌（满足13.5节中列出的要求）

如前所述，大量的法规减少了上述工作流程中存在的风险。然而，在编写本章时，各种相关的规定仍然在讨论中。读者应遵循美国食品和药物管理局研讨会的会议内容，来更好地了解现有的和即将出台的法规。此外，建议读者参照国际标准化组织最新的监管指导意见。

13.7 个性化植入物的3D打印

以上生产流程不一定用于制造个性化产品或特殊患者的植入物，但可利用3D打印定制个性化的植入物。为了详细地阐述如何去指导并定制个性化的植入物和导板，以胫骨高位截骨（HTO）患者手术所用的元件为例。这种手术通常用于由于患者胫骨股骨髁错位而引起的一种不稳定性的矫正手术，手术要求不损害或危及关节软骨和膝盖的半月板，需要确定患者损伤部位的错位程度等具体信息。因此，在手术前需要进行CT或MRI成像。根据此信息，外科医生在低于胫骨平台区域设计一个槽，这个开槽区域将放入植入物从而推动上胫骨平台来纠正错位。与操作的外科医生合作的设计团队将设计HTO导板帮助医生进行定位，在胫骨的区域进行必要的切割。再设计一个植入物楔块，使其

与骨组织的皮质骨组织达到无缝配合。根据设计的楔形，再制造钛合金植入物、尼龙导板和尼龙试用体。由于这些组件是为患者特别定制的，因此 CAD 文件包含有患者特定的代码，表明该组件属于某一个特定病人，从而避免了与其他患者混淆。植入物的制作流程按照之前所描述的那样，导板和试用植入物按前面章节中所描述的程序制造出来。在手术过程中，该导板用来准备植入物移入骨床。最后，植入物放置在楔形腔后按照 HTO 方案进行常规手术。由于设计的导板和试用体都是基于特定病人的，因此手术后会被丢弃。

另一个实例是关于法兰式的髋臼假体。这种植入物看起来像一个三连体的法兰，实际上是髂骨、耻骨和骨盆的坐骨组成的三连体。恢复髋关节功能的手术涉及骨盆不连续性的髋臼骨缺损的修复，对外科医生而言极具挑战性。植入物的放置位置、稳定性问题以及使其恢复功能等问题变得更加复杂。事实上，几乎没有可利用的标准的骨盆髋臼壳。目前，一个极具潜力的治疗手段是使用同种异体关节移植，但是可供移植的关节并不容易得到，或者不是一个有效的骨融合支架。虽然同种异体移植被认为是安全的，但存在从供体转移到接受者病变的风险。外科医生通常没有太多选择，只能为患者定制三翼髋臼假体。利用患者的 CT 扫描信息，设计出三个法兰的尺寸、形状以及方向使其与剩余骨紧密配合。在设计假体时，确定三翼髋臼假体的定位需要在设计方案中设计多个螺钉孔。患者的骨模型和设计的植入物必须送外科医生审批。经外科医生批准后，骨模型和植入物被送至制造商处来作为制造工具来制造植入物。截至目前，大多数这样的法兰髋臼假体使用这种传统的方法制造。之后在假体表面覆盖一层多孔生物材料。当然，这个过程耗时较长。3D 打印有望改变这种传统的制作流程，但新方法也需要外科医生对植入假体进行设计指导和审批。3D 打印植入物及多孔结构将会使制造过程实现流水作业。因为多孔结构能同时生成，因此这种制造方法将会节省大量的材料，同时缩短制造时间。

13.8 硬组织替代颅骨重建

第一例通过 3D 打印技术制造的在临床上使用的植入物是 OsteoFab™公司为特殊患者定制的颅骨装置。尽管临床装置不是独一无二的，但 3D 打印技术的使用大大提高了工作效率。此外，这种技术使用的聚芳醚酮材料比传统材料（聚甲基丙烯酸甲酯，PMMA）具有更好的生物相容性。传统方法和 3D 打印方法都需要使用病人的 CT 数据。在传统技术中，根据 CT 数据，用 PMMA 粉末颗粒通过铸造和化学烧结制作模具。而在新技术中，CT 数据则用来生成

STL 文件直接用于 3D 打印。

13.9 制造成本：3D 打印是一种可行的技术吗?

尽管上述 3D 打印技术优点显而易见，但目前仍存在一些主要问题成为其广泛制造植入物的瓶颈。首先，3D 打印设备价格昂贵，几乎是一个常规机床的三至四倍。建设一条 3D 打印设备的生产线需要投入很高的资金。但是，与任何新技术一样，3D 打印设备的成本正在降低，设备制造商之间的良性竞争将有助于促进该技术在航空航天、汽车、医疗等行业的快速应用，同时更加完善了这些设备的性能，并降低了成本。

其次是制造速度。3D 打印技术在保证尺寸精度和表面粗糙度方面已经取得了巨大进步。但是直至今天，制作一个普通大小的髋臼壳还需要很长时间，对有些机器而言，制作周期往往是用几个小时来衡量。相比之下，用普通设备制造一个同样大小的髋臼壳时间大约是 30min，费用也仅为 3D 打印的二分之一到三分之一。很自然地，就有些制造工程师会以强调制造速度为由来延缓采用该技术。但是，以制造速度作为植入假体成本唯一衡量的标准是不全面的。人们必须清楚估计或核算植入物的成本包括所有操作步骤的成本和时间总和。3D 打印可以实现固体和多孔结构同时打印。因此，3D 打印加工髋臼壳的时间包含了加工多孔结构的时间和成本。通过传统的加工方法生产通用的多孔结构还需要后续机械加工，如修饰、喷丸清理以及多孔结构热喷涂或烧结。而且，由于这些操作是分期分批进行的，因此还有库存的成本。此外，通过传统的加工流程，将订单交付市场的时间也是相当长的。

表 13-1 详细地阐释了 3D 打印和传统机械加工在工艺流程上的差异。

表 13-1 3D 打印和传统机械加工在工艺流程上的差异

传统制造流程	3D 打印流程	备注
ASTM F136 棒料原料	ASTM F1584 粉末原料	粉末成本一般比棒料成本高得多。然而,在 3D 打印工艺中很少有材料浪费
机械加工内外直径	将 CAD 文件输入 3D 打印设备构建零件	通过 3D 打印的加工时间较长,但其包括多孔结构的同步加工
表面清理为热喷涂表面做准备	确定设备坐标	—
掩盖非热喷涂区域	—	—
热喷涂	—	—

（续）

传统制造流程	3D 打印流程	备注
清洁和钝化	清洁和钝化	清洗程序必须包括清除多孔结构中残留的粉末
包装	包装	—

考虑到 3D 打印生产设备的成本，我们必须进行彻底的成本核算以确保制造植入物在经济上是可行的。凭借作者个人的经验，一个完整的设计不可能通过传统加工完成，而明智地选择经济可行的移植体制造会得到决策者的支持。

除制造成本之外，还有另外一个阻碍 3D 打印技术广泛应用的因素，就是部分工程师认为打印产品质量不好。对于不太了解 3D 打印知识的人来说，这很自然——毕竟该技术是利用液体或粉末来加工实体零件。他们认为零件内部可能存在缺陷。有趣的是，两个现有的 ASTM 标准关于 3D 打印的 Ti6Al4V 零件规定其最低强度要求同锻造材料。因此，ASTM 标准已验证了那些认为 3D 打印的零件强度达不到规定要求的看法。目前，再一个限制因素最严重的就是缺乏行业标准。尽管现在有两个关于 Ti6Al4V 合金的 ASTM 标准，但却没有钴铬钼合金的相关标准。在撰写本章时，ISO 和 ASTM 委员会已经认识到了其局限性，已经签署了一个基于 ASTM 国际委员会和国际标准化技术委员会的合作协议。关于 3D 打印技术，ASTM 国际委员会 F42 与国际标准化技术委员会 261 的意见产生了分歧。他们认为内在的问题是因为早期设备制造商过度推销自己的技术，其设备功能差，导致零件内部有孔隙及未熔化（或部分熔融）粉末颗粒残留。在过去几年中，这些问题已经通过更好地控制加工速度和设计得到了解决。而且，目前正在通过热成像监测每一层的构建过程，从而显示每一层存在的孔隙以及残留的未熔化（或部分熔融）的粉末颗粒。这些技术还处于起步阶段，还需要一段时间不断地完善。同时，早期设备制造商必须采用那些类似用于铸造设备的质量控制测试系统。为此，无损检测技术如 X 射线、超声波检测和 CT 扫描，将是最有利的技术手段。

13.10 成像人体解剖学的作用

定制的植入物和手术治疗指南要求医生对患者的患病处进行解剖。如果没有数据，3D 打印的巨大潜力将变得毫无价值。运用 3D 打印技术制造植入物的一个关键就是通过三维医学图像生成 STL 数据。值得注意的是，现有的三维医学图像的精度和分辨率均比现有的 3D 打印设备小几个量级。技术人员利

用医学扫描设备来采集这些数据。目前采集这些数据的模式主要有四种。最常见的三维数据采集方法是 CT 及 MRI 成像，最近开始应用超声波和 X 射线。对于 CT 和 MRI，通过二维图层切片逐层叠加成三维形状。X 射线已被用作一种二维模板源输入来制作标准的植入物。在 13. 11. 3 和 13. 11. 4 部分，将对超声波和 X 射线的新的应用进行讨论。在高校和其他科研机构，这些新的应用通常被用来作为开发昂贵医用植入物扫描的替代手段。

13. 11　最常见的技术

13. 11. 1　计算机断层扫描

CT 是一种利用 X 射线对三维物体进行扫描的技术。CT 值的单位名称为 Hounfiled，简写 Hu，是组织密度相对值。空气的 Hu 值为 1000。根据患者骨的质量，该值可以从 700 到 3000，扫描可以很快完成，对骨科来说最容易进行重建，在图像中没有软组织，只有骨、钙化韧带和肌腱是可见的。但是，为了采集这些数据患者会受到射线辐射。

13. 11. 2　核磁共振成像

相对于 X 射线，MRI 对患者的辐射危险小一些，并且能提供软组织的信息。这些扫描仪在通用单元中创建图像，但只能对当前通过扫描得到的细节进行比较。也有在不同扫描间进行校验的方法，但价格比较昂贵。MRI 扫描的分辨率比 CT 低八倍，扫描时间相对较长，一般需要 10~30 倍的时间来捕捉和创建数据库，这对于患者的耐心是一个挑战。在骨科，MRI 成像可以提供包括软骨和软组织在内的相关数据。但是，这些数据是不均一的，需要人为干预来确定三维形状。MRI 成像有临床上的危险性，但是不必担心这个问题，扫描的同时设备会密切监测辐射比吸收率，即人体吸收的能量。所有的扫描设备都会保证不超出吸收极限，这导致扫描时间变得更长。另外，MRI 成像的成本较高，3D 成像存在变形问题，而其他方法不存在这个问题。如果用 MRI 生成 3D 打印所用的特殊患者的 CAD 数据，必须要慎重以确保这些变形最小化。

13. 11. 3　超声波检测

超声波检测借助点云技术可以非常精确地创建三维的骨骼形状。但是由于其他骨骼和运动捕捉系统的限制，三维图像可能存在间隙。这就需要多个三维

形状整合在一起以便获得一个实体的骨骼。

13.11.4 X 射线

前面所述的三种方法都可以创建患者真实的三维空间模型，而 X 射线图像仅仅是二维图像，几乎没有或仅有少量的三维信息。对于 X 射线，从一组或多组 X 射线图像通过统计其形状模型可以用来预测患者的解剖结构。当然，用户必须能够获得这样的数据。此外，这种方法很多依赖于底层数据驱动的模型。非常依赖数据集数、数据集类型和数据集的质量。因此，数据收集得越多，三维重建的模型就越精确。因此，拥有特定的要重建的解剖结构的数据集类型是关键。这意味着，如果想要进行髋关节整形外科手术，那么就应该有类似临床条件下的髋关节数据。

三维模型形成后必须转换成市面上销售的 3D 打印机可识别的格式，STL 数据就是典型的生产和输出工具代码格式。

13.12 分割

分割指的是从影像数据中生成三维形状的行为或艺术。主要有三种不同的形式：手动分割、半自动化分割和自动化分割。

13.12.1 手动分割

手动分割是指由接受过专业训练的人来指定哪些像素需要被包括在形状内，哪些需要被排除。这种方法最耗时，对高密度骨头 CT 需花费数分钟，对一个复杂的 MRI 成像则需要花费几小时或几天。但这种方法仍然被公认为是评价人体解剖学分割精度的黄金标准。

13.12.2 半自动化分割

半自动分割算法是用户在医生指导的基础上，依靠算法预测形状。对于简单的病例，这种方法通常情况下可以节省大量的时间。但是，如果患者的骨质量和解剖形态不同于常人，此时就会变得更复杂，耗时会更长。一些特殊病例实际上比手动分割花费的时间还要长。

13.12.3 自动化分割

自动化分割即 3D 重构无须人的参与。这种技术是三种类型中最不精确

的，但是可重复性高。

13.12.4 分割精度

分割精度取决于扫描设备的精度和分割方法。与 MRI 和超声波检测相比，CT 扫描精度最高，而 X 射线通常精度最低。X 射线只能初步预测模型，没有足够的数据来构建模型。但这并不意味着 X 射线技术在临床上没有相关应用。

当要给特殊患者定制或半定制个性化产品时，需要查看系统的精度。作为一个整体，扫描精度是最主要的因素。CT 的扫描精度层间距可控制在 1～1.25mm 之间和像素尺寸约 0.5mm×0.5mm，体素为 0.25mm^3。MRI 扫描精度层间距约为 2mm 和像素尺寸为 0.8mm×0.8mm，体素为 1.28mm^3。MRI 是在三维空间中通过内插值法提高精确度，得到的体素约为 0.16mm^3。即使提高精度，人们仍看得出扫描设备的精度仍受一定的限制。

除了精度上的差异之外，另外一个重要的区别就是包括什么组织。如果目标是一个表面不承载的长骨，CT 扫描快速而又精确，是最为理想的办法。但对于受力关节，如髋关节或膝关节，如果想要创建一个三维模型，那么就必须要考虑选择 MRI，因为实际配合表面是软骨，用 CT 扫描是看不到的。MRI 虽然精度低，且从收集数据到创建三维模型需要花费更长的时间，但它可以看到其他方法看不到的组织。

13.13 软件

有许多软件供应商提供分层软件或工具包。就手动分层软件来说，一些主流的选择如下：Amira（FEI 公司伯灵顿，马萨诸塞州）、ITK（Kitware 公司，克利夫顿公园，纽约）、Mimics（Materialise 公司，鲁汶，比利时）、ScanIP（Simpleware 公司，埃克塞特，英国）、3Dslicer（开源，哈佛，马萨诸塞州），ORS（Object Research System 公司，蒙特利尔，魁北克，加拿大）、Osirix（Pixmeo 公司，贝内尔，瑞士），其中一些是商用的，而其他的都是非商业性的，有的甚至是开放源代码的。根据用户的需求和最终的目标应该进行认真的评估，两个比较常见的经过医疗验证的半自动化的工具是 TeraRecon（福斯特市，加利福尼亚州）和 VitalImages（明尼通卡，明尼苏达州）。他们的功能强大，大多数的 CT 片处理的效果非常好，可以输出 STL 文件格式。除此之外还有一些技术非常成熟的公司如 Imorphics（曼彻斯特，英国）、ImageIQ（克利夫兰，俄亥俄州）、Qmetrics（罗切斯特，纽约）和 VirtualScopics（罗切斯特，

纽约)，他们拥有自动化的流程，通常以一个加工厂或软件服务的模式来运营。最近，基于云计算的技术已被许多公司引进进行定制建模，如 3D Systems (罗克希尔，南卡罗来纳州)。所有这些软件输出的 STL 格式或有限元分析 (FEA) 格式与许多 CAD 软件包通常是不兼容的。

13.14 CAD 转换成 STL

CAD 软件包，如 SolidWorks（沃尔瑟姆，马萨诸塞州）可以处理 STL 文件并利用这些数据进行工程设计。但如果不能用这样的软件包，那么就需要使用分层处理的专用设计软件或像 3D Systems 的 Geomagic Wrap 这样的转换软件包。Autodesk's Maya（圣拉斐尔，加利福尼亚州）和许多其他编程语言如 Mathworks MATLAB®（纳蒂克，马萨诸塞州）可利用在线程序进行代码转换。

以上的讨论绝不是关于生产基于病人的 CAD 数据的软件的最后讨论，没有这些软件，3D 打印就不能制作基于病人的个性化产品。当然，软件技术发展飞速，在写作本章时，基于 CT 扫描技术的 CAD 数据已被认为是普遍的方法。

13.15 亟需的技术

3D 打印是把粉末或液体转化为实体的过程。首先对尺寸有要求，更重要的是结构完整性要求。热源、原材料的质量以及建模策略三者之间复杂的交互作用决定了 3D 打印构件的物理化学性能。在某些情况下，还需通过热处理才可以完成。而精确测定空间尺寸和检验结构缺陷的仪器也是必需的。在生产线上大批量生产过程中，为实现个性化产品尺寸和结构的快速检测，计算机辅助光扫描设备是不可或缺的。但该技术具有一定的局限性，需要在构件进行表面处理，涂覆一层滑石粉，主要是为确保整个零件可以很好地暴露于结构光源和相机中，所以智能检测的引入成为必要。如果它需要大约 15min 涂滑石粉，然后再通过结构光测量系统对个性化商品进行测量并与标准比较，每台这样的质量控制机器在 8h 轮班过程中只能生产出 32 件产品。对于一个从事大规模生产个性定制商品的公司，需要对零件做 100% 的检测，这将需要大量的设备，以确保能够通过质量控制小组检测零件。因此，运营这样一个个性化定制的公司，其成本大幅跃升也不会让人感到意外。因此，新一代检测设备的基本要求就是不管如何固定零件都应该能够进行全方

位扫描，而不需要使用诸如滑石粉之类的特殊涂层，从而实现快速检测。

为了确保零件没有结构缺陷，我们可使用传统的无损检测技术。该项检测技术很可靠，在铸造、金属注射成型、锻造等行业的应用已趋于成熟。但是，对于个性化产品为了促进骨融合而在其表面形成一层多孔结构，这时传统的无损检测技术可能不能满足需求。当然，在3D打印零件过程中，正确的操作规程、工艺参数的常规监测以及设备定期的维护都将有助于减轻产生结构缺陷的风险。

13.16 展望未来

未来医疗设备的大规模定制即将实现。如前所述，我们需要从简单的、低风险的医疗设备和仪器开始，并随着经验和数据的积累逐渐增加其复杂性。目前正在制定的条例将很快投入使用，并将在短期内指导设备研发过程。随着制备水平、创造力和性能的提升，现有的法规将面临挑战，并且技术人员们会希望扩展这项技术以适应现今活跃、多产的医疗设备领域。

随着一些新材料和合金在3D打印中的应用，将会出现一些重大的进步。这将直接关系到多层材料的打印和动态材料属性打印。众所周知的植入物的性能，如耐腐蚀性和生物相容性仍然将发挥重要的作用。然而，设计团队将定制具有更好生物力学的假体，利用沃尔夫定律以更好的诱导来确保增强周围骨的生长。以髋关节假体为例，3D打印植入物的强度与它被放入其中的骨骼成正比，且从末端到体内变化趋势相同的髋关节是一个伟大的进步。起初，这可以通过简单地设计一个体内的空腔来实现，空腔不作为应力梯级，而是帮助降低金属植入物的刚度。随着我们对仿生学和生物力学理解的进展，这样的设计将最终包括器官形状的空腔。多层材料的3D打印最终会兴起，但可能限于金属（或合金）和陶瓷，从而保证消除电流腐蚀。也许在不久的将来，当胶原蛋白打印技术与目前先进打印技术交联时，金属零件最终会被精心设计的胶原蛋白和钙磷酸盐的复合材料所取代来促进骨骼修复是很有可能的。在遥远的未来，胶原蛋白和磷酸钙的复合材料将被种入受体病人的细胞从而使植入物是真正生物性的和基于病人的。应当通过制度的控制来确保病人的隐私和过程的质量控制，使得植入的细胞在手术时仍保持生物活性。此外，使用DNA测试进行质量管理可以确保植入物与特定病人的相互匹配。虽然金属或合金植入物仍然是主流，但3D打印设备将成为传统机械加工的一部分，其目的是为了获得更低的表面粗糙度。这种组合加工方法将与传统的结合化学表面抛光技术的3D打印技术产生竞争。

3D 打印领域，特别是涉及医疗设备的，将会是非常动态化的——它会被迅速采用，但可能也会遭遇低迷。这个过程中必将有惊人的成功当然也会存在巨大的失败。在未来，医疗设备行业将吸引来自细胞和组织生物学、材料科学和生物力学、自动化和软件等领域的专家。以上所描绘的未来只是作者观点，借此鼓励读者展望未来的生活和工作，以实现和塑造未来。

免责声明：

本章观点仅代表作者个人而非其工作单位和机构的观点，特此说明。

第14章 3D打印：扁平化制造的未来

Amit Bandyopadhyay 和 Susmita Bose

14.1 简介

3D 打印业的兴起对零件及产品的设计和制造有着重大的影响。这种现象也是由零件的几何形状及应用所决定的。本章将重点强调一些社会发展中正在发生或是未来 10 年、15 年或 30 年可能出现的变化，可以从买车这样的简单例子开始。从过去几十年的买车实例来看，买家会去经销店查看汽车的型号、颜色和性能，他们也可以在网上做这些类似的事情，最后买家在有限的选择中做出决定并且购买选好的汽车。然而，几周前美国田纳西州橡树岭国家实验室的研究人员与私人公司合作采用 3D 打印技术制造出了世界上第一辆功能汽车，他们研发了大型改性熔融沉积成型机来直接制造零件，这辆车的所有零件都是利用碳纤维增强塑料材料熔融沉积成型技术打印成型的。因此，可以预见的是，10 年后买家可以去展厅浏览各种样式的新车，然后自行设计他自己的车，制造商会为其完成接下来的工程，客户设计的汽车将会在几天之内交付。这种可能性不再被认为是科幻小说而是已经发生的事实。

同样，3D 打印技术对于人类健康有重要的影响，医生能够针对患者的特殊病情或缺陷而进行植入治疗从而明显改善、提高病人的生活质量。根据临床需要，这种技术可以彻底改变今天的治疗方案和医疗程序。接受更多的这种变革会发生在我们今后的日常生活中这一事实后，我们想问一个基本的问题——这种变化将如何影响我们的社会？此外，将如何影响制造业的未来？

3D 打印或 3D 打印技术是当今世界制造业最激动人心的消息。零件可以不需要任何工具和模具就被制造出来，而且大部分都接近最终的形状，如果对表面粗糙度有要求，只需要进行少量的精加工处理即可。与十年前不同的是，

当时这些零件只模拟零件的大小和形状，如今 3D 打印的机器可以生产零件，可以执行常规操作和替换现有部分操作。在实施的最初阶段，大多数公司关注的是能否用 3D 打印技术制造加工小体积零件，并且减少长期库存。出版业在过去十年里经历了这样的转变，在当今世界，很多书都是在订单到了的时候才打印的。同样的概念也在制造工业使用 3D 打印技术进行按需生产的过程中被运用。但是，如果运用 3D 打印技术直接制造由多种成分或多种材料组成的部件，仍然需要克服巨大的挑战。

14.2　从 3D 打印汽车到空间 3D 打印机

2014 年 3D 打印有两个重要的标志性事件：①3D 打印功能汽车；②空间 3D 打印机。美国国家航空航天局（NASA）在国际空间站组建了第一台 3D 打印机，并在零重力条件下进行了打印零件的试验。在太空中制造基于熔融沉积原理的 3D 打印机，这台打印机能在零重力作用下工作，从而可以在太空中生产塑料零件。尽管在过去的 20 多年中很多人设想过这个概念，但这个概念的应用才标志着 3D 打印业的新纪元。现在主要任务是利用 3D 打印技术，用太空中的可用材料生产功能性零件而不仅仅是用聚合物作为加工材料。更重要的是，能不能用月球或火星表面原有的可用资源去生产制造小型和大型的结构件，供未来的人类进行探索。可以预见的是，在今后的 10 年中，3D 打印在太空领域将有很大的发展。2010 年我们使用商用激光近净成型技术首次直接运用月球岩石土壤进行了制造[1]。在工作中，我们发现由于硅含量较高，激光直接熔化月球岩石土壤是有可能的，以及可制出一些简单形状，如图 14-1 所



图 14-1　利用模拟月球岩石土壤（JSC-1AC）通过激光近净成型技术制造的示范

（数据来源：Ball，V. K et al. *Rapid Prototyping J.*，18（6），451-457，2012）

示。虽然生产的零件对于加工工具来说强度较低，但是这个理念可以用于生产民用基础设施的一些零件。例如，可以设想太阳能 3D 打印机正在月球或在火星表面铺设道路，为小型建筑物或是发射台制造砖块。基于美国国家航空航天局（NASA）和欧洲航天局（ESA）在 3D 打印方面工作的最新进展，这样的想法很快就会成为现实。在未来的日子里，在外太空使用原位资源制造 3D 打印汽车或 3D 打印零件将是平凡常见的事情。

14.3 从生物打印到柔性电子系统

3D 打印为解决人类健康长期存在的挑战提供了很大的可能性。正如第 7 章中详细讨论的，生物打印的很多方面仍处于研究和发展阶段。然而，用 3D 打印技术或是 3D 打印技术打印人体骨骼及器官的基本概念仍然是令人向往的科学。从整容手术到癌症治疗，从先天性缺陷修复到截肢手术，都在寻找生物组织工程发展中的突破点，从而得到不同的身体组织以改善生活质量或帮助病人延长寿命。在研究中，我们依据颅骨骨折的 CT 扫描图像制造了金属植入物，如图 14-2 所示，这个是用其他任何方法都无法实现的。我们的研究还集中在 3D 打印骨头组织工程领域，已经制作了多孔生物可吸收陶瓷支架用于骨骼愈合。支架的多孔结构可以根据病人的骨密度和特定的缺陷位置进行匹配。这种植入物也可用于特定位置的药物送给，提高愈合能力，就如第 5 章详细描述的那样。研究人员也在从事利用 3D 打印技术使细胞直接沉积在基体上的研究工作。虽然在小范围内是可行和令人兴奋的，但这种方法还需要进一步发展，以确保更长的保质期和加工过程中的细胞存活率。这个领域将在今后 10

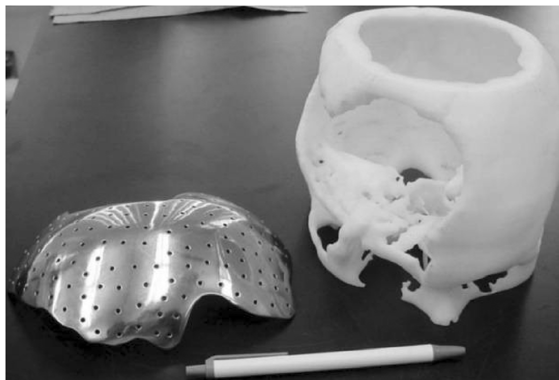


图 14-2　激光近净成型技术加工的颅面钛种植体和熔融沉积成型技术加工的颅骨缺损聚合物原型

年内有很大的发展，并且很多新产品在3D打印技术的帮助下将会走向市场。

柔性电子系统也是一个3D打印发挥重要作用且有希望的领域。当各种电子器件由平面结构转向三维结构的时候，其制造的灵活性便成为成功的关键因素。低成本、一次性的器件将在全球市场各种应用领域起主导地位，更快的优化设计和验证这些器件是成功走向商业化的关键。不同的3D打印技术已经在这些应用领域起到作用，更多的应用正在考虑这样的过渡。这些想法已有很多在第8章中详细讨论过。

14.4　在制造业中使用3D打印创新：复合材料结构

除了在制造零件时不需要特定工具和模具，3D打印还可以用于创新那些很难用传统加工制造方法来加工的零件，这些创新可能来自设计具有复合材料结构的新型零件。在传统的制造中，需要通过焊接、钎焊和软焊接来连接多种材料零件。然而，3D打印技术可以直接将多种不同的组成物组合在一起并且使之满足不同的功能需求。在最近的一项工作中，我们已经用激光近净成型技术设计和制造了双金属组合零件，从Ti6Al4V到SS316。但较大的热残余应力阻止了它们被直接连接，因此，一个镍铬合金的中间层被用来尽量减少残余应力和裂纹。图14-3和图14-4所示为采用激光近净成型技术加工的双金属结构的3D打印图像。

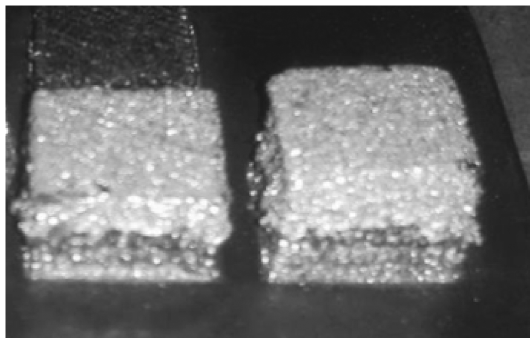


图14-3　通过激光近净成型技术加工的有镍铬合金粘结层的SS410和Ti6Al4V双金属结构

图14-3所示为通过激光近净成型技术加工的SS410和Ti6Al4V双金属结构[2]。图14-4所示为SS410与Ti6Al4V镍铬结合层的断面显微组织。从一个组成物到另一个组成物的平滑界面有助于形成这种双金属结构，否则这两种合金是不相容的。一些其他团体也开始关注使用3D打印技术进行双金属或多种

材料结构组合。例如复合材料结构可以被用于各种应用中。例如，一个终端可能经受高温的结构，可以由两种材料用一种加工方法制造而成，这两种材料中有一种适合高温应用。我们可以设想耐腐蚀材料的结构也可以这样制造。

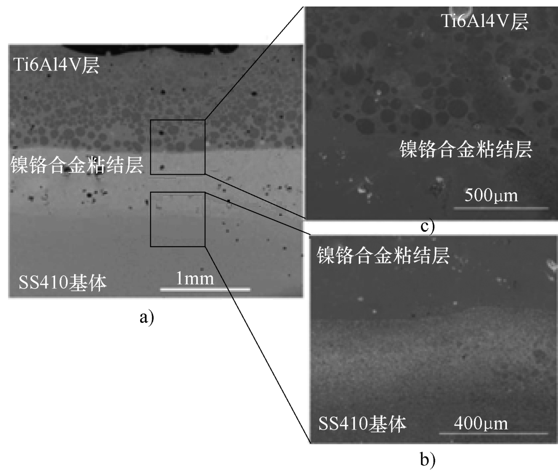


图 14-4　带有镍铬合金粘结层的 SS410 和 Ti6Al4V 双金属结构的横截面微观结构

a）SS410 不锈钢以镍铬合金粘结层过渡到 Ti6Al4V 的低倍显微组织状态图

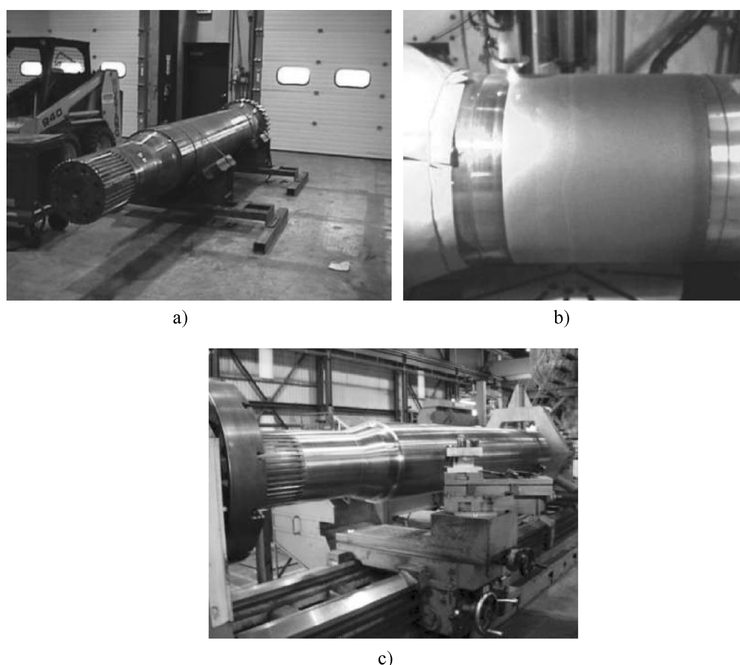
b）Ti6Al4V 和镍铬合金粘结层界面的高倍显微组织状态图

c）SS410 不锈钢和镍铬合金粘结层界面的高倍显微组织状态图

14.5　3D 打印在修复中的应用

今后十年间，3D 打印在工程零件修复和重构方面将有重要的应用。许多工程零件需要更换并非因为严重失效不能使用，而是由于小部分磨损或损坏。对于大型零件而言，这样的替换是相当昂贵或困难的。基于特定区域的 CAD 设计，3D 打印可用于有选择地修复工程零件。在大多数情况下，在应用前需要进行最后的加工。美国南达科他州的 RPM Innovations（RPMI）就是这样一家从事基于激光 3D 打印修复操作的（Wald，N.，未发表的数据）公司。基于多轴操作（最多至六个自由轴）的 3D 打印技术，可以很容易地完成用特定成分合金在选定位置的修复工作。图 14-5 显示了一个拖缆摆动轴的激光修复的例子。摆动轴长约 5m，重量为 11339.81kg（25000lb），用于煤矿拖缆线。因为热输入的原因，摆动轴的常规维修会引起失效问题。针对材料为 4340 钢的摆动轴支撑表面，RPMI 开发了新型的基于激光修复的工艺，采用 SS420 不锈钢进行修复。这种组合成分的改变增加了轴表面的耐磨性，从而延长了轴的

寿命。基于激光 3D 打印技术的维修费用大约不到一个新零件费用的 35%。此外，由于在维修过程中材料成分的变化，摆动轴的应用范围得到延伸。这种方法不仅可以节省资金，而且还缩减了很多关键零件的修复时间。因为 3D 打印技术没有针对特定的设计和特定的材料，所以同一台机器可以用来修复各种不同形状和成分的零件。



a)　　b)

c)

图 14-5

a）摆动轴磨损表面　b）沉积过程中的轴　c）最终加工后的轴

（数据来源：Wald，N.，RPM Innovations Inc. South Dakota，unpublished data）

14.6　3D 打印在组织工程和药物传递方面的应用

在组织工程和药物传递等领域，3D 打印技术的应用具有很大潜力。重病患者可用的捐献器官非常短缺，过去三十年中，组织工程的出现为提高人类健康提供了重要保障。然而，由于很多的工程技术挑战，制造与病人匹配的器官目前还不可行。3D 打印技术目前正在探索制作不同的支架，它可以模仿病人特定缺损的大小和形状。3D 打印技术与组织工程相结合的想法非常简单——选用生物可吸收性材料，利用 3D 打印技术制作与病人匹配的支架，一段时间

后该材料可在体内溶解。因此，当缺损处愈合时，支架材料会慢慢溶解并且不会对人体有任何伤害。简单的例子就是骨组织工程及 3D 打印。由癌症、骨质疏松或普通骨折造成的骨头缺损多数需要植入金属植入物。大多数情况下，一旦植入，这些金属将一直存留在人体内。然而，用生物可吸收性陶瓷材料或聚合物植入物代替金属植入物，并且这些植入物形状与特定缺损匹配，那么病人受损的骨组织将会更好地愈合。为了提高愈合效果，可以将植入物做成多孔的从而进行生物固定，骨组织可以与植入物更好地融合。孔的大小和形状也可以根据病人的骨骼结构定制[3-6]。更重要的是，特定的添加物可以添加到支架中进一步促进愈合过程中血管的生成和骨头的生成[7]。在 3D 打印技术及世界不同研究团队的不断追求下，现在这些想法是有可能实现的。这也是我们研究的核心领域。

图 14-6 所示为在我们实验室通过基于粉床技术的 3D 打印机生产的以磷酸钙（TCP，$Ca_3(PO_4)_2$）为基础的生物可吸收支架，该支架具有不同形状和孔隙度。磷酸钙是一种生物可吸收陶瓷材料，在人体内以缓慢的速率降解。添加不同的金属离子，如镁、锌、锶[8-12]，可以改变磷酸钙降解动力学。此外，可以通过引入各种尺寸、形状和容积率的孔隙进一步改变支架降解动力学[13,14]。类似于可吸收性陶瓷，许多可吸收聚合物也正在被用来制备各种组织工程所需要的支架。可以预见，随着这些技术的发展，将会有更多对人类健康有积极影响的产品出现。



图 14-6　3D 打印的磷酸钙支架和具有细微特征的不同结构

14.7 按需生产与批量制造

2014 年，美国 UPS 商店提供了一项令人兴奋的服务——3D 打印自己的创作。就像可以用来复印材料的复印机，客户可以带着自己的 3D 图样来商店或者在商店的电脑上进行 3D 绘图，然后在其旁边的机器上进行 3D 打印。虽然这个概念很简单，但是真正的含义远不是这样简单。无论是作为乐趣、一份礼物还是一个技术项目，普通市民现在可以获得廉价的 3D 打印机去完成他们的创作。从长远来看，这种进步将有可能改变我们的社会文化。公司可能采用相同的方法在不同的地方进行分布式按需建造房屋，而不是在一个地方集中建造。当然，成本是一个大问题，但一般都会随生产量的提升而大幅下降。然而，在很多地方，对未来市场趋势变化的预测是非常困难的，公司会因为不可预知的市场变化而需要面对大量未出售的库存。

按需制造并不适合所有的产品，而只适合大部分由一种或两种材料构成的尺寸较小的增值产品。这些产品可用于生物医学工业、航空航天工业或国防领域相关的应用等领域。更重要的是，用 3D 打印方法创新设计不仅可以提高效率，还能实现用传统加工方法不能完成的复杂设计组合。3D 打印的次要优势可能来自对于某公司核心设计的掌控而不是与许多在不同位置的客户分享。

按需制造也提供了个性化的可能性，这样个性化是不可能出现在大规模制造平台上的。特别令人难忘的照片，如婚纱照，可以不再使用平面的，而是用 3D 打印彩色照片并嵌入相关信息。甚至整容者可以在计划整形手术前看到他们的身体部位，并且利用 3D 打印技术对其做出改变。

由于 3D 打印设备费用较低并且容易被大众理解，3D 打印的应用不应该仅仅限制在珠宝或牙科方面，而是可以拓展到许多其他普通应用领域。这并不意味着全球制造业中心将在未来被淘汰。然而，越来越多的以社区为中心的制造业将成为我们日常生活的一部分。孩子们可以投入到设计自己的玩具中去而不是单纯去买玩具。汽车车身上可以印有车主的名字和其他信息而不仅仅把它们放在汽车牌照上。医生可以根据病人的具体情况植入与之匹配的特定植入物，而不是对市场上已有的植入物进行改造再植入病人体内。未来什么事情都是有可能的，唯一的限制因素就是我们的创造力，而且这些技术的应用将没有地缘政治界限。

如果有电力和互联网接入，3D 打印设施可以在几天内安装好，即使是在地球上偏远的地方也可以实现，这将提高我们这代人以及后代的生活质量。由于 3D 打印的应用，发展中国家和发达国家之间的差异或主要制造国和消费国

之间的差异将会逐渐缩小，一个发展更加均衡的社会就会出现。即使25年后，没有人可以想象到这样的影响可能来自3D打印的出现。我们，这本书的编者，很幸运在过去的20年中从事这项技术工作，并有机会为我们这一代的技术革命做出贡献。

14.8 结语

本章对3D打印产生的影响做了简要总结。很明显，3D打印技术正在改变目前的工业生产现状。运用3D打印技术进行按需制造是一种新趋势，这种新趋势将对很多行业和产品设计方案产生显著的影响。可以设想到将来由于3D打印的运用，发展中国家和发达国家之间的差异，或主要制造国和消费国之间的差异将会逐渐缩小。与以互联网为基础的技术以及计算机辅助设计相结合，3D打印将会创造一个发展更加均衡的社会。

参考文献

[1] Balla, V. K., Roberson, L. B., O'Connor, G. W., Trigwell, S., Bose, S., and Bandyopadhyay, A. "First demonstration on direct laser fabrication of lunar regolith parts," *Rapid Prototyping Journal*, 18 (6), 451-457 (2012).

[2] Sahasrabudhe, H., Harrison, R., Carpenter, C., and Bandyopadhyay, A. "Stainless steel to titanium bimetallic structure using LENS™," *Additive Manufacturing*, 5, 1-8 (2015).

[3] Darsell, J., Bose, S., Hosick, H., and Bandyopadhyay, A. "From CT scans to ceramic bone grafts," *Journal of the American Ceramic Society*, 86 (7), 1076-1080 (2003).

[4] Bose, S., Darsell, J., Kintner, M., Hosick, H., and Bandyopadhyay A. "Pore size and pore volume effects on calcium phosphate based ceramics," *Materials Science and Engineering C*, 23, 479-486 (2003).

[5] Bose, S., Roy, M., and Bandyopadhyay, A. "Recent advances in bone tissue engineering scaffolds," *Trends in Biotechnology*, 30 (10), 546-554 (2012).

[6] Tarafder, S., Balla, V. K., Davies, N., Bandyopadhyay, A., and Bose, S. "Microwave sintered 3D printed tricalcium phosphate scaffolds for bone tissue engineering," *Journal of Tissue Engineering and Regenerative Medicine*, 7 (8), 631-641 (2013).

[7] Fielding, G. and Bose, S. "SiO_2 and ZnO dopants in 3D printed TCP scaffolds enhances osteogenesis and angiogenesis in vivo," *Acta Biomaterialia*, 9 (11), 9137-9148 (2013).

[8] Bandyopadhyay, A., Bernard, S., Xue, W., and Bose, S. "Feature article: Calcium

phosphate based resorbable ceramics—Influence of MgO, ZnO and SiO_2 dopants," *Journal of the American Ceramic Society*, 89 (9), 2675-2688 (2006).

[9] Banerjee, S. S., Tarafder, S., Davies, N. M., Bandyopadhyay, A., and Bose, S. "Understanding the influence of MgO and SrO binary doping on the mechanical and biological properties of β-TCP ceramics," *Acta Biomaterialia*, 6, 4167-4174 (2010).

[10] Fielding, G., Bandyopadhyay, A., and Bose, S. "Effects of SiO_2 and ZnO doping on mechanical and biological properties of 3D printed TCP scaffolds," *Dental Materials*, 28, 113-122 (2012).

[11] Bose, S., Tarafder, S., Banerjee, S. S., and Bandyopadhyay, A. "Understanding in vivo response and mechanical property variation in MgO, SrO and SiO_2 doped β-TCP," *Bone*, 48 (6), 1282-1290 (2011).

[12] Bandyopadhyay, A., Petersen, J., Fielding, G.. Banerjee, S., and Bose, S. "ZnO, SiO_2 and SrO doping in resorbable tricalcium phosphates: Influence on strength degradation, mechanical properties and in vitro bone cell material interactions," *Journal of Biomedical Materials Research: Part B Applied Biomaterials*, 100 (8), 2203-2212 (2012).

[13] Tarafder, S., Dernell, W., Bandyopadhyay, A., and Bose, S. "SrO and MgO doped microwave sintered 3D printed tricalcium phosphate scaffolds: Mechanical properties and in vivo osteogenesis in a rabbit model," *Journal of Biomedical Materials Research: Applied Biomaterials*, doi: 10.1002/jbm.b.33239 (2014).

[14] Ke, D., Bandyopadhyay, A., and Bose, S. "Doped tricalcium phosphate scaffolds by thermal decomposition of naphthalene: Mechanical properties and in vivo osteogenesis in a rabbit femur model," *Journal of Biomedical Materials Research: Part B Applied Biomaterials*, in press. doi: 10.1002/jbm.b.33321 (2014).

[15] Wald, N., RPM Innovations, Inc., South Dakota, Unpublished data.

阿米特·班德亚帕德耶

（Amit Bandyopadhyay）

美国华盛顿州立大学机械与材料工程学院教授，1995年获得美国得克萨斯州立大学阿灵顿分校材料科学与工程博士学位。1995年加入美国罗格斯大学陶瓷研究中心从事博士后研究工作。1997年加入华盛顿州立大学担任助理教授，2001年升任副教授，2006年聘任为教授。他发表了超过250篇学术文章，拥有11项美国专利和8本著作，在物理、机械工程、材料科学和工程专业方面指导了35名研究生。

萨斯米塔·博斯

（Susmita Bose）

美国华盛顿州立大学机械与材料工程学院教授，2004年获得美国国家科学基金会颁发的PECASE奖（著名的美国总统早期职业奖，是年轻科学家和工程师的最高荣誉，由美国总统在白宫授予），2009年获得美国陶瓷工程专业成就奖（PACE），2014年获得由美国陶瓷学会颁发的Richard M. Fulrath奖。指导过30余名材料科学与工程专业、机械工程专业、化学专业和生物工程专业的研究生，发表了220多篇学术论文，编写了6本书籍，拥有3项美国专利。

权威

由来自华盛顿州立大学、北卡罗来纳州立大学、罗彻斯特理工学院、EOS公司等研究机构和公司的业内权威专家倾心编写。

全面

分别以打印材料和应用领域为主线，详细介绍了各种3D打印技术及其应用，并对3D打印技术的历史、优点及发展趋势进行了概述。

实用

理论与图表、公式、工艺数据及实际应用解析相结合，帮助读者快速掌握3D打印技术的原理、工艺和应用等。



Licensed for sale in the Mainland of China only,booksellers found selling this title outside the Mainland of China will be liable to prosecution.

本书翻译版授权由机械工业出版社独家出版并限在中国大陆地区销售。未经出版者书面许可，不得以任何方式复制或发行本书的任何部分。

地址：北京市百万庄大街22号
邮政编码：100037
电话服务
服务咨询热线：010-88361066
读者购书热线：010-68326294
010-88379203
网络服务
机工官网：www.cmpbook.com
机工官博：weibo.com/cmp1952
金书网：www.golden-book.com
教育服务网：www.cmpedu.com
封面无防伪标均为盗版


机械工业出版社微信公众号


机械工业出版社科普平台
科技有的聊


机械工业出版社制造业资讯
制造业那些事儿

上架指导 工业技术/计算机
ISBN 978-7-111-57149-0
策划编辑◎**雷云辉**
编辑热线：010-88389782
编辑QQ：1162190938



CRC Press
Taylor & Francis Group



定价：129.00元